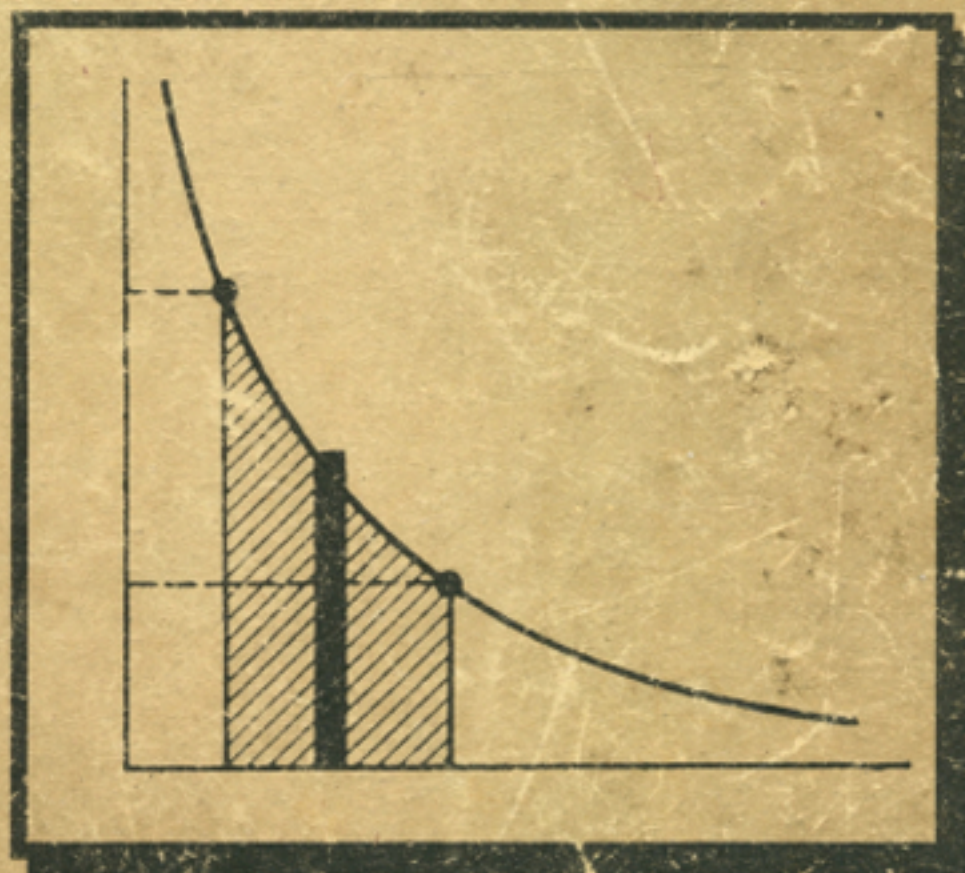


М152

Л.Л. Макарова

Термодинамика химических процессов



Ижевск 1996

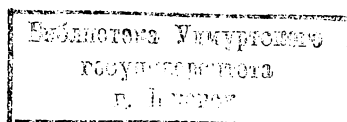
Государственный комитет Российской Федерации
по высшему образованию
Удмуртский государственный университет

Л.Л. Макарова

Термодинамика химических процессов

641746

Рекомендовано к изданию Государственным комитетом
Российской Федерации по высшему образованию в качестве
учебного пособия для студентов химических специальностей
университетов



Ижевск
Издательство Удмуртского университета
1996

Рецензенты: проф. В.В. Сентемов,
проф. В.А. Лидер

Макарова Л.Л.

М 15 Термодинамика химических процессов: Учеб. пособие для самост. раб. студентов по физ. химии. Ижевск: Изд-во Удм. ун-та, 1996. 240 с.

ISBN 5-7029-0181-9

Книга представляет собой учебное пособие по физической химии, включающее в себя теоретические основы химической термодинамики, методологию термодинамического анализа различных процессов. Особое внимание уделено разъяснению физического смысла понятий, которыми оперирует термодинамика. Каждая глава заканчивается блок-схемой, серией контрольных вопросов, примерами решения задач и набором задач для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для студентов вузов, инженеров и аспирантов, приступающих к самостоятельному изучению химической термодинамики, а также будет полезно для учащихся специализированных школ и гимназий.

ББК 24.53

М $\frac{1708000000 - 007}{M85(03) - 96}$ 7 - 96

ISBN 5-7029-0181-9

© Л.Л.Макарова, 1996

© Издательство Удмуртского университета, 1996

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	6
Основные понятия и термины химической термодинамики	7
Предмет термодинамики	7
Термодинамическая система	15
Термодинамический процесс	18
Функции состояния	21
Первый закон термодинамики	22
15 Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики как следствие закона сохранения энергии	22
Математическое выражение первого закона термодинамики	26
Первый закон термодинамики для различных процессов	27
Энтальпия	29
Теплоёмкость	31
Равновесные процессы. Максимальная работа	31
Работа расширения идеального газа	
Термохимия	37
Зависимость теплоты реакции от температуры	48
Уравнение Кирхгофа	
Вопросы для самопроверки	51
Примеры решения задач	53
Задачи для самостоятельного решения	56
Второй закон термодинамики	60
16 Цикл Карно. Теоремы Карно	60
Формулировки второго закона термодинамики	72
Энтропия как критерий возможности протекания процесса	78
Расчет энтропии	85

	87
Третий закон термодинамики	
Второй закон термодинамики и статистика	92
16 Вопросы для самопроверки	104
Примеры решения задач	105
Задачи для самостоятельного решения	107
Понятие о термодинамически необратимых процессах	109
Характеристические функции	112
17 Изохорно-изотермический потенциал, или энергия Гельмгольца	112
Изобарно-изотермический потенциал, или энергия Гиббса	114
Уравнения Максвелла	116
Уравнение Гиббса-Гельмгольца	118
Характеристические функции реального и идеального газов	123
Общие условия равновесия	130
Вопросы для самопроверки	131
Фазовые превращения индивидуальных веществ	133
Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	133
Фазовые переходы I рода	135
Фазовые переходы II рода	144
Вопросы для самопроверки	146
Задачи для самостоятельного решения	147
Термодинамика растворов	148
Общие сведения о растворах	148
17 Термодинамические функции и химические потенциалы растворов	151
Уравнение Гиббса-Дюгема	155
18 Уравнение Дюгема-Маргулеса	159
Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля. Закон Генри	162
Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях	176

Растворимость газов в жидкостях	176
Растворимость твердых веществ в жидкостях	184
Уравнение Шредера	
Вопросы для самопроверки	190
Примеры решения задач	192
Задачи для самостоятельного решения	194
Равновесие жидкость-пар в бинарной системе	196
Диаграммы состояния бинарных систем. Первый закон Коновалова	196
Фракционная перегонка	199
Второй закон Коновалова. Азеотропы	202
Вопросы для самопроверки	203
Примеры решения задач	205
Задачи для самостоятельного решения	205
Коллигативные свойства растворов	208
18 Эбуллиоскопия	208
Криоскопия	212
Осмоз	216
Вопросы для самопроверки	222
Примеры решения задач	223
Задачи для самостоятельного решения	225
Библиографический список	227
Приложение	228
Общие математические понятия	228
Основные формулы термодинамики	239

Предисловие

В настоящем учебном пособии рассматриваются наиболее трудные вопросы курса физической химии, а именно: энергетика химических реакций, основанная на знании законов термодинамики, расчет критериев, определяющих возможность самопроизвольного протекания реакций и возможность установления равновесия, фазовые превращения веществ и термодинамика растворов.

Главная цель пособия - помочь студентам освоить весьма сложный материал химической термодинамики. Поэтому в книге довольно подробно излагаются основные законы термодинамики и даны примеры расчетов по ним теплоты, работы, изменения характеристических функций. При рассмотрении термодинамики растворов основное внимание уделено такому понятию, как химический потенциал, его использованию в химических расчетах.

Более полно и подробно материал изложен в цитируемой литературе. Настоящее учебное пособие поможет студентам самостоятельно разобрать некоторые вопросы химической термодинамики, поможет в подготовке к теоретическим коллоквиумам по курсу физической химии.

После каждой главы теоретический материал сконцентрирован в виде блок-схемы, которая поможет студенту выделить и усвоить основные понятия, определения, формулы. Практическое применение теоретического материала отражено в задачах, которые сначала даны с подробным объяснением и решениями, а потом представлены для самостоятельной работы. Набор контрольных вопросов поможет студенту проверить свои знания.

Необходимо отметить, что данное пособие ни в коем случае не может заменить учебник. Оно может лишь помочь разобраться в ряде закономерностей и подробностей, которые изложены в учебнике.

Автор благодарит Е.О. Пирогову и И.Б. Широбокова за помощь в подборе практического материала для пособия и за огромную помощь в подготовке рукописи к печати.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Принимаясь за дело,
соберись с духом.
Козьма Прутков. Афоризмы*

Предмет термодинамики



Химическая термодинамика - это раздел физической химии, хотя как самостоятельный раздел знаний зародилась на стыке теоретической физики и теплотехники. Они положили начало общей термодинамике, из которой и выросла химическая термодинамика, то есть химическая термодинамика зародилась из нехимической дисциплины и стала важнейшим разделом теоретической химии.

Для химика химическая термодинамика - это прежде всего раздел физической химии, то есть той отрасли науки химии, которую можно назвать наукой о теоретических основах химических и физико-химических процессов.

В целом *физическая химия* - наука о взаимосвязи между химическими и физическими явлениями, между физическими и химическими свойствами веществ. *Предметом физической химии* является также изучение физических процессов, то есть процессов, не связанных с химическим превращением вещества, но часто их сопровождающих (это процессы испарения, возгонки, плавления, образования смесей, растворов и т.д.).

Однако установление взаимосвязи между физическими и химическими явлениями не является конечной целью физической химии. На основе изучения этой взаимосвязи с привлечением математического аппарата, с использованием достижений физики физическая химия формулирует общие закономерности химических превращений. *Главный успех физической химии* и ее раздела химической термодинамики -

это возможность *априорного* предсказания направления химических реакций, ее конечного результата, то есть выхода продуктов.

Благодаря достижениям физической химии, прежде чем закладывать какой-либо процесс в технологическую схему, его предварительно исследуют теоретически физико-химики. Так, например, оптимальные условия синтеза NH_3 были найдены ценой громадных усилий целой армии ученых. Эти усилия не направлялись какой-либо руководящей идеей, а осуществлялись методом проб и ошибок. Сейчас на основе законов термодинамики и знания некоторых законов химической кинетики студент 2-3-го курса в состоянии вычислить теоретический выход NH_3 при данных условиях и сформулировать требования к оптимальным условиям.

Если бы алхимики, да и ученые XVIII в. и 1-й половины XIX в., владели основами химической термодинамики, то путем прикидочного расчета они могли бы установить, что ту или иную реакцию не стоит вообще пытаться осуществлять, она не пойдет ни при каких-либо мысленных условиях, или, как говорится, термодинамика кладет на нее запрет. Так, расчет показывает, что нет смысла осуществлять реакцию получения NH_4NO_3 из H_2 , N_2 , O_2 . С другой стороны, если расчет дает высокий выход продуктов, значит, необходимо исследовать этот процесс, подобрать катализатор, изменить условия, чтобы получить максимальную пользу от реакции.

При развитии доменного процесса обнаружено, что доменные газы содержат много CO . Предположили, что кокс сгорает не полностью, стали строить высокие домны, но и это не помогло. Термодинамический расчет показал, что в условиях домны реакция $C + O_2 \rightarrow CO_2$ до конца не идет, поэтому повышение выхода невозможно.

Только во 2-й половине XIX в., когда были заложены основы классической термодинамики, а вместе с ней получила развитие и химическая термодинамика, термодинамические расчеты стали первым этапом физико-химического исследования химических реакций.

Здесь также необходимо напомнить полную драматизма историю создания катализатора синтеза NH_3 . В тот период (конец XIX в.) бытовала теория каталитической силы и считалось, что катализатор способен смещать состояние химического равновесия. Тысячи экспериментов были поставлены со всеми элементами, их сое-

динениями, смесями в качестве катализаторов. Но повысить выход аммиака при данных *T*, *P*, *C* не удалось, что и подтвердили законы химической термодинамики.

Поэтому можно считать, что предсказательная сила, заложенная в термодинамических расчетах, - это наибольший успех классической термодинамики.

Важнейшие понятия, которыми оперирует химическая термодинамика, - это энергия, теплота, работа, так как вначале термодинамика возникла как теория теплового движения. В связи с этим основателем термодинамики можно считать Карно, в 1824 г. опубликовавшего не замеченную современниками книгу "Размышления о движущей силе огня", в которой малоизвестный тогда военный инженер, на 25 лет опередив свое время, изложил те идеи, которые дали потом богатые всходы.

Позднее, в 50-80-е годы XIX в., Гельмгольц, Гиббс и другие ученые применили идеи, высказанные Карно, приведенные в порядок Клаузиусом, к анализу химических процессов. Поэтому теперь содержание термодинамики как науки шире ее названия.

ТЕРМОДИНАМИКА - это наука о силах, связанных с теплотой (термо - тепло, динамо - сила). Но в XVIII - XIX вв. не делали различия между силой и энергией и под силой подразумевалась энергия. Поэтому, если говорить о названии науки, лучше говорить о *термодинамике* как о науке, изучающей *взаимопревращения теплоты, работы и энергии*. Взаимопревращение энергии, переход из одного вида в другой, производство различных видов работы имеет место и в случае химических реакций, различных физико-химических процессов. Эти взаимопревращения, взаимопереходы и изучает химическая термодинамика.

Рассмотрим полнее понятия **ЭНЕРГИЯ, ТЕПЛОТА, РАБОТА**.

ЭНЕРГИЯ

Понятие о величине, характеризующей движение, имеющей по современным воззрениям смысл и размерность **ЭНЕРГИИ**, появилось в механике во времена Галилея и Ньютона. Однако самого термина "**ЭНЕРГИЯ**" не было до 1864 г., когда его ввел Клаузиус. (До него понятия "сила" и "энергия" смешивали.)

Таким образом, **ЭНЕРГИЯ** - это общая мера различных форм движения материи. По философскому определению движение - неотъемлемый атрибут материи.

Носителями *движения* являются различные виды материи. Соответственно формам движения материи различают такие виды ЭНЕРГИИ, как механическая, электрическая, химическая и т.д.

В физике *ЭНЕРГИЮ* определяют как способность совершать какое-либо действие (например, работу). Таким образом, с понятием *ЭНЕРГИЯ* неразрывно связано другое понятие - *РАБОТА*.

РАБОТА

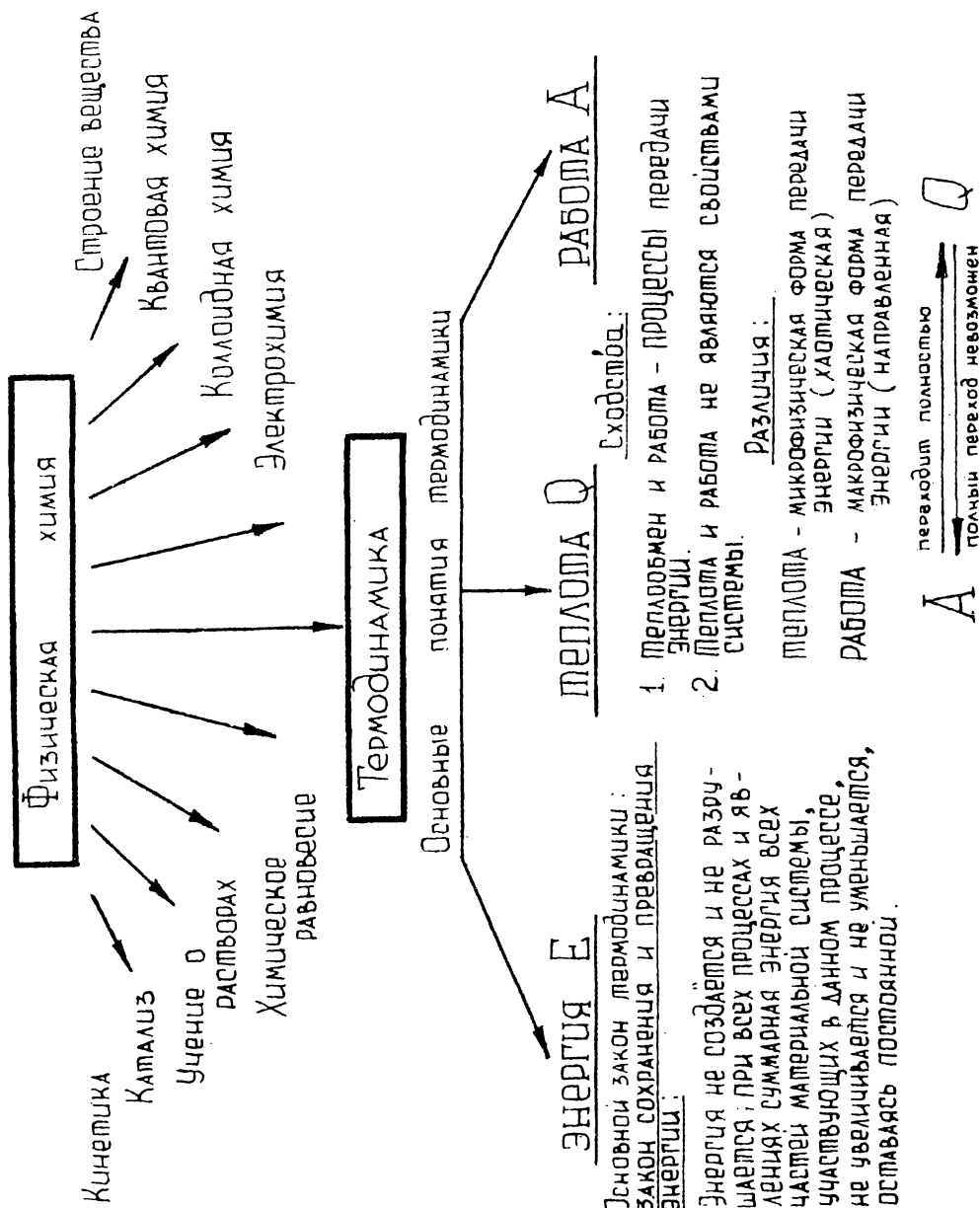
По Энгельсу, *РАБОТА* - это изменение формы движения. Иначе говоря, *РАБОТА*, то есть внешнее воздействие, может иметь место только при обмене энергией между отдельными частями материальной среды.

Наиболее простая форма обмена энергией, то есть передача энергии от одного объекта к другому, - это *механическая работа*. Она производится при перемещении тела под действием механической силы.

В количественном отношении механическая работа является мерой энергии, представленной в механической форме. Иначе говоря, количество механической работы представляет собой количество энергии, переданной в форме движения макротел.

В соответствии с другими видами движения материи можно говорить об *электрической работе* - перемещении электрических зарядов в электрическом поле; *химической работе* - перемещении и перегруппировке частей, составляющих молекулы, ионы и др.

Блок-схема „Основы термодинамики“



Термодинамика - наука, изучающая взаимодействие, теплоты, работы и энергии. Задача термодинамики - возможность априорного предсказания направления протекания процессов.

Энергия - общая мера различных форм движения материи, свойство системы, способность совершать какие-либо действия.

Работа - форма упорядоченного, организованного движения материи.

Теплообмен - форма передачи энергии, соответствующая хаотическому, беспорядочному, неорганизованному движению частиц материи.

Понятие о химической работе менее привычно, менее очевидно. Но поскольку существует особая форма движения материи - химическая, то ей соответствует химическая энергия, ее превращение и проявляется в химической работе.

Необходимо отметить, что *работа является формой упорядоченного, организованного движения материи*, так как при совершении работы частицы тела движутся в определенном направлении. Например, перемещение груза под действием разжимающейся пружины, движение поршня при расширении газа (здесь хотя и имеется непрерывное хаотическое движение молекул, но когда начинается движение поршня, то есть процесс совершения работы, все молекулы получают преимущественное направление движения в сторону движения поршня). Химическая работа связана с определенным направлением движения ионов, молекул.

В связи с тем, что *РАБОТА является мерой передаваемой энергии*, размерность и единицы измерения этих величин одинаковы:

$$[F] \cdot [S] = \text{сила} \cdot \text{путь}.$$

Таким образом, *энергия системы является ее неотъемлемым свойством*, и поэтому можно говорить о запасе энергии, которым обладает система тел, то есть энергия - *это свойство* или ее параметр.

В то же время *работа*, хотя и имеет ту же размерность, что и энергия, в отличие от нее является *не свойством, а процессом, в котором передается энергия*, поэтому нельзя говорить о работе, запасенной системой, и в этом важнейшее отличие работы от энергии.

ТЕПЛОТА

Другой формой обмена энергии является теплообмен. Теплообмен - это форма передачи энергии, соответствующая хаотическому, беспорядочному, неорганизованному движению частиц материи. Количество энергии, передаваемой при теплообмене, называется теплотой.

Поскольку ТЕПЛОТА является мерой энергии, то она измеряется в тех же единицах, что и энергия, и имеет *размерность, одинаковую с работой*. Очевидно, что *нельзя говорить о теплообмене (как и о работе) как о свойстве системы-тела, о запасе теплоты, присущему системе в данном состоянии*.

Представления о *ТЕПЛОТЕ* как виде энергии и тепловой форме движения материи в соответствии с этим *не верны*. Более правильно говорить о молекулярно-кинетической энергии тела, о запасе этой энергии, которую часто не очень верно, даже в учебниках, называют термической энергией. А вот при передаче этой формы энергии от тела к телу происходит теплообмен, и *передача энергии осуществляется в виде теплоты. Теплота и является мерой переданной энергии при этом.*

Часто говорят, что теплота или работа подводится к тому или иному телу. Это не совсем верно, так как *подводится энергия, а теплота и работа - это только формы передачи энергии и одновременно мера переданной при этом энергии*. Поэтому когда говорят, что подводят к телу теплоту, это означает, что тело получает энергию путем теплообмена, количество которой равно теплоте.

Существенная разница между *теплотой и работой* состоит в том, что работа - это форма передачи энергии упорядоченного, организованного движения материи, или *макрофизическая форма*. В отличие от этого - *ТЕПЛОТА* - *микрофизическая форма передачи энергии*, то есть неупорядоченное, хаотическое движение частиц. Многие положения термодинамики основаны именно на таком противопоставлении теплоты и работы.

Вся человеческая практика показывает, что эти две формы передачи энергии - теплота и работа - неравноценны в том смысле, что *работу можно полностью превратить в теплоту* (например, при трении), то есть такое превращение ничем не ограничено, в то время как *превращение теплоты в работу ограничено* и может происходить только при определенных условиях. Об этом будем более подробно говорить, рассматривая 2-й закон термодинамики.

Таким образом, с одной стороны, *ЭНЕРГИЯ* - это мера движения материи, а с другой - энергия количественно отражает единство всех форм движения, их взаимную превращаемость. Это одна из формулировок закона эквивалентных превращений энергии.

Впоследствии этот закон был сформулирован иначе, шире - в виде *закона сохранения и превращения энергии*:

Энергия не создается и не разрушается; при всех процессах и явлениях суммарная энергия всех частей материальной системы, участвующих в данном процессе, не увеличивается и не уменьшается, оставаясь постоянной .

Закон этот универсален в смысле применимости к макротелам, макросистемам.

В истории открытия и формулировок закона большое значение имели работы Декарта (1640 г.), Лейбница (1647 г.). Ломоносов четко сформулировал этот закон в 1744 - 1749 гг. Взаимное превращение теплоты и работы было исследовано Майером, Гельмгольцем, Джоулем (40-е годы XIX в.)

Это один из немногих абсолютных законов, не знающий исключений, однако экспериментально он обоснован только для механических систем, и поэтому его роль как основного закона термодинамики была признана значительно позже его обоснования.

В основе этого закона лежит *принцип эквивалентности* различных форм движения материи, то есть видов энергии. Закон этот можно сформулировать так: *различные формы движения (энергии) превращаются друг в друга в эквивалентных количествах.* Это лишь кажущаяся простота закона. Мы привыкли к нему со школьной скамьи и поэтому легко воспринимаем. Однако потребовался буквально научный подвиг Майера (1842 г.) и громадный авторитет Джоуля (1843 г.), чтобы теоретически обосновать и экспериментально доказать этот закон. Этот закон был открыт на основании опытов по превращению работы в теплоту. Оказалось, что в условиях, исключающих неучитываемые потери, всегда работа (механическая, электрическая) полностью превращается в теплоту Q . Выражая A и Q в одних единицах, этот закон можно записать так: $A = Q$.

Так было показано, что всегда из 1 кГм механической работы возникает 234 кал. теплоты; из 1 кВт/ч - 860 кал, 1 Дж превращается в 0,239 кал.

Иногда кажется, что этот закон противоречит непосредственным восприятиям. Если количество энергии в мире постоянно, то зачем добывать ее, ведь она должна быть вокруг нас? Так, например, кажется, будто кинетическая энергия брошенного мяча (шайбы) в окно (ворота) третьего этажа исчезла, так как он теперь в комнате. Поезд затормозил - его кинетическая энергия исчезла. Очевидно,

что в этих примерах мы просто наблюдаем, как при исчезновении одного вида энергии появляется один или несколько других видов энергии. Таким образом, согласно закону сохранения энергии движение сохраняется и не может быть остановлено, оно есть свойство материи.

Для чего нужна человеку энергия ? Чтобы производить работу ! Но ведь энергия не исчезает, ее количество в мире остается постоянным! Почему же тогда идет борьба за источник энергии ? Все дело в том, что работу можно получить только при превращении энергии из одного вида в другой. При таком превращении запас энергии не изменяется, но ухудшается, так сказать, “качество”, сортность энергии. То есть можно иметь энергию, но не иметь возможности получить из нее работу. Например, энергия мирового океана, она есть, ее много, ее запас растет, так как температура его постепенно повышается, но что в этом проку ?

Термодинамическая система

*Рассуждай только о том, о чем понятия
твои тебе еще позволяют .
Козьма Прутков. Афоризмы*

Термодинамической системой (или просто системой) называют группу тел, находящихся во взаимодействии и обособляемых от окружающей среды. Особенность систем, рассматриваемых термодинамикой, состоит в том, что эти системы состоят из очень большого числа частиц, молекул, атомов и т. д., то есть это макросистемы .

Система называется гомогенной, если внутри нее нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, отличающиеся по свойствам. Иначе говоря, система является гомогенной, если каждый параметр ее имеет во всех частях системы одно и то же значение (или непрерывно изменяется от точки к точке).

Параметры - это величины, определяющие состояние системы, то есть характеризующие ее свойства.

Система называется гетерогенной, если внутри нее имеются поверхности раздела, то есть если система состоит из нескольких макроскопических составляющих

ее частей, отделенных друг от друга физическими поверхностями раздела. На этих поверхностях некоторые параметры изменяются скачкообразно.

Таковы, например, следующие системы: насыщенный водный раствор NaCl - твердый NaCl, вода - лед. Здесь на границах *твердое тело - жидкость* скачкообразно меняется плотность, а в случае раствора NaCl и химический состав.

Гомогенные части системы, отделенные от остальных частей поверхностями раздела, называются фазами. При этом совокупность отдельных гомогенных частей системы, обладающих одинаковыми свойствами, считается одной фазой (например, твердый NaCl в насыщенном водном растворе есть одна фаза, хотя имеется множество кристалликов NaCl).

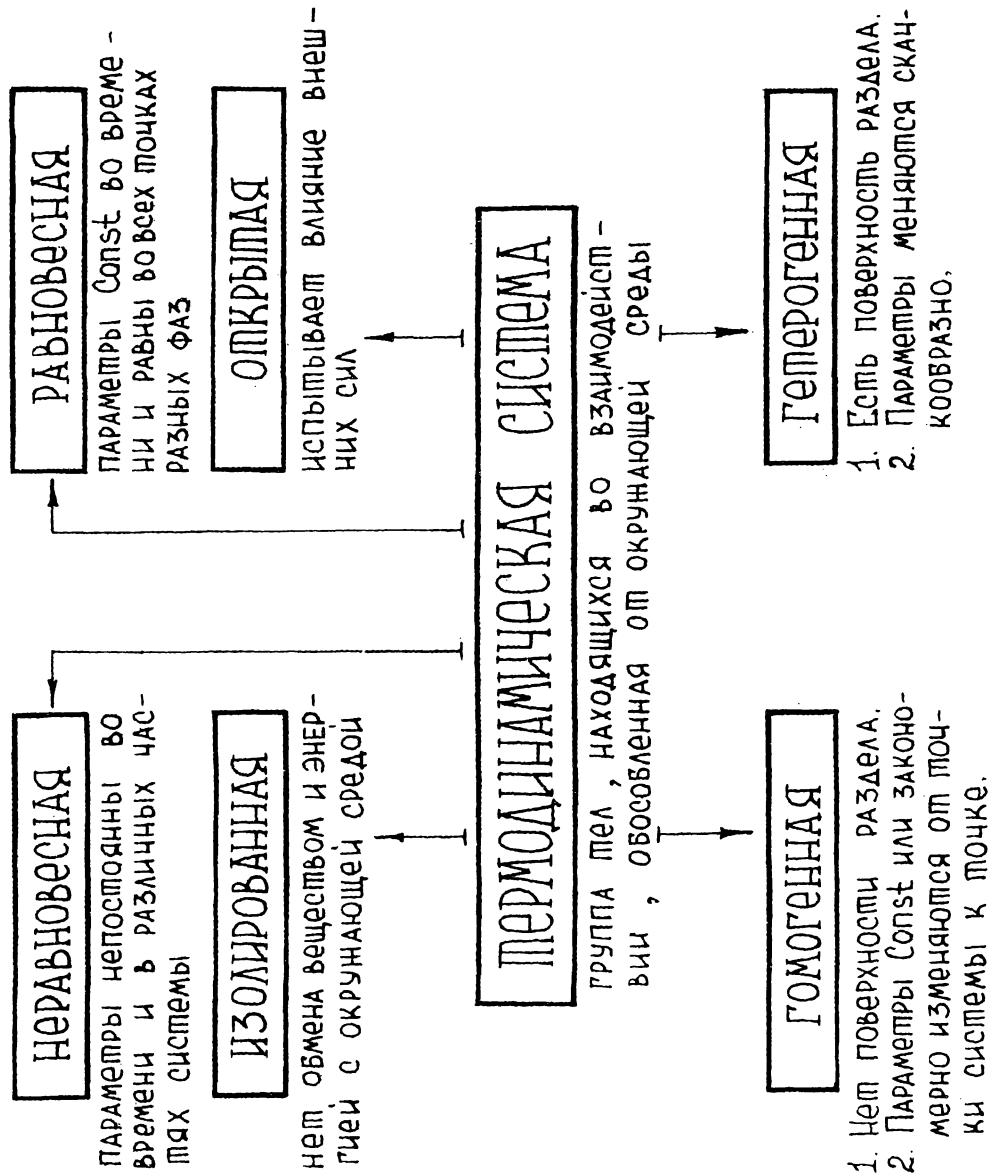
Каждая фаза системы характеризуется своим собственным уравнением состояния (уравнение состояния - это уравнение вида $f(p, v, t, \dots) = 0$, то есть уравнение, связывающее давление, объем, температуру и другие свойства системы или фазы. Уравнение Менделеева - Клапейрона $PV = nRT$ является уравнением состояния для идеального газа).

Изолированной системой называют такую систему, которая рассматривается как лишенная возможности обмена веществом и энергией с окружающей средой и имеющая постоянный объем (последнее условие добавляют потому, что изменение объема всегда связано с производством работы, кроме случая, когда $P = 0$).

В отличие от этого открытые системы испытывают влияние внешних сил.

Термодинамика изучает взаимную связь таких измеримых свойств материальной системы в целом и ее фаз, как температура, давление, объем, масса, плотность и другие свойства.

Блок – схема
” Понятия и термины термодинамики ”



Параметры – величины, определяющие состояние системы (T, V, p).

Фаза – однородная часть системы, отделенная от остальных частей поверхностями раздела.

Термодинамическое состояние системы – совокупность термодинамических параметров.

Совокупность изучаемых термодинамикой свойств системы (или термодинамических параметров) определяет *термодинамическое состояние системы*. Изменение хотя бы одного из термодинамических свойств приводит к изменению термодинамического состояния системы. Изменение параметров системы со временем назвали *процессом*. Процессы: изотермический ($T = \text{const}$), изохорный ($V = \text{const}$), изобарный ($P = \text{const}$), адиабатный ($Q = \text{const}$).

В термодинамике чаще всего рассматривают *равновесные системы*, то есть такие состояния системы, при которых ее параметры (T , P , V и т.д.) не изменяются самопроизвольно во времени и имеют одинаковое значение во всех точках объема отдельных фаз при отсутствии каких-либо изменений в окружающей среде. В этом суть равновесного состояния системы. Если же параметры состояния остаются неизменными во времени только благодаря некоторым изменениям в окружающей среде, то такое состояние называют *стационарным*.

Состояния, когда в системе или ее фазах неравномерно или непостоянно во времени распределены температура, давление, состав и другие параметры, являются неравновесными. Такие системы и процессы — предмет термодинамики неравновесных (необратимых) процессов.

Термодинамический процесс

Процессы, изучаемые термодинамикой, делят еще на два класса: обратимые и необратимые.

Обратимым называют процесс, который можно провести и в прямом и в обратном направлении через одни и те же стадии без каких-либо изменений в окружающей среде.

Необратимый процесс протекает в прямом направлении не так, как в обратном. Стадии, через которые он протекает, в обратном направлении отличаются от стадий прямого направления, и вернуть систему в исходное состояние можно только, оставив какие-то последствия, следы в окружающей среде.

Например, если мы имеем газ, заключенный в цилиндр под поршнем, то можно, убирая малыми порциями груз с поршня, совершить работу поднятия этого

поршня. При этом из окружающей среды поглотится эквивалентное количество теплоты. Снова опустив груз на поршень, мы вернем его в исходное положение, сожмем газ, и то же количество теплоты будет передано в окружающее пространство. После такого процесса никаких изменений в окружающей среде не произошло. Если же мы уберем поршень вообще и выпустим газ в вакуум, при этом работы никакой произведено не будет, газ теплоты не поглотит. Чтобы снова его вернуть в цилиндр, надо газ сжать, применяя давление и затрачивая работу; работа сжатия превратится в теплоту, которую надо отнимать от газа при помощи холодильника. Мы в конце концов вернем газ в исходное состояние, но в окружающей среде останется след в виде теплоты, в которую перешла работа сжатия. Это пример необратимого процесса.

Процессы также делят на циклические (круговые) и некруговые.

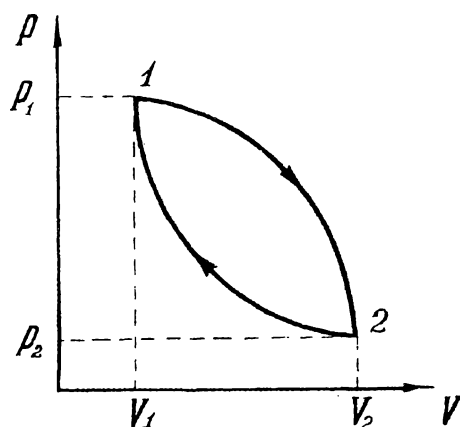
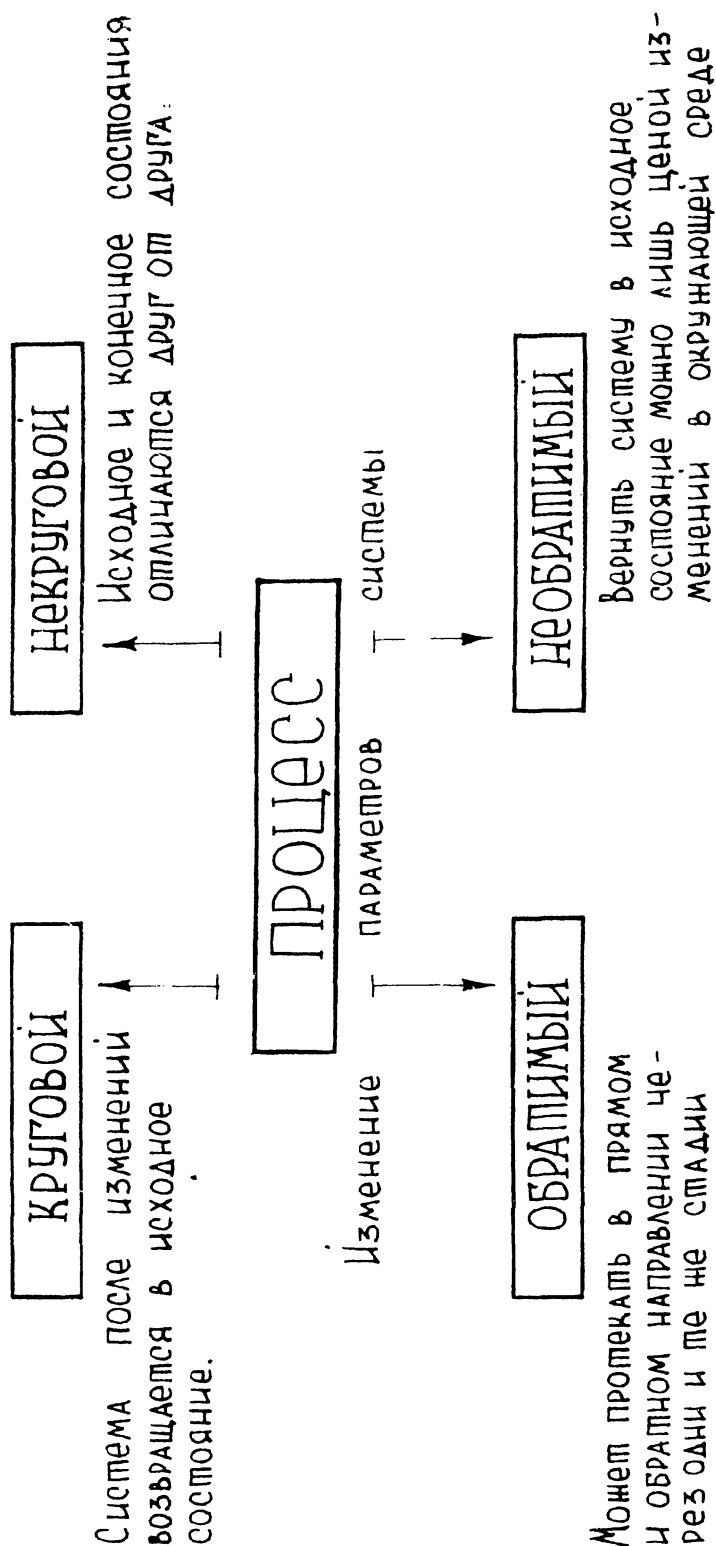


Рис. 1. Пример циклического процесса

Если система, в которой наблюдаются какие-либо изменения, возвращается в исходное состояние, то она совершает круговой, или циклический процесс.

Если же исходные и конечные состояния отличаются друг от друга, то процесс будет некруговым.

Блок – схема „Процессы в термодинамике“



Функции состояния

Среди различных величин, характеризующих систему, особое место занимают функции, которые не зависят от того, каким путем система пришла в данное состояние, то есть не зависят от пути.

Изменение такой функции определяется только начальным и конечным состоянием системы. Например, потенциальная энергия в поле тяжести определяется только высотой, на которой находится тело. Если эта высота изменяется от h_1 до h_2 , то изменение потенциальной энергии для тела массой m будет $m (h_2 - h_1) g = m g \Delta h$ (g - ускорение силы тяжести). При этом совершенно безразлично, каким путем мы переместили тело с h_1 до h_2 : вертикальным подъемом в лифте или по лестнице пешком, или в ракете.

Функции, значения которых зависят только от состояния системы, но не зависят от пути, которым это состояние достигнуто, называются функциями состояния.

Так, в примере с подъемом массы m от h_1 до h_2 длина пути не является функцией состояния, так как зависит от того, как тело перешло от исходного к конечному состоянию. При вертикальном подъеме этот путь будет наименьшим, а при подъеме, например, по серпантину значительно больше.

Простейшая функция состояния - это объем, изменение которого не зависит от пути, а лишь от исходного и конечного значений. То же самое можно сказать и о давлении, и температуре системы. В то же время работа, производимая системой, и теплота, поглощаемая или получаемая системой, не являются функциями состояния, так как они зависят от пути, по которому совершается процесс.

Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики как следствие закона сохранения энергии



Физический смысл внутренней энергии - это физическая величина, которая характеризует общий запас энергии системы, включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярного колебания, движения атомных групп, энергию вращения электронов в атоме, энергию, заключенную в ядрах атома и т. д., но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения.

Для термодинамики, которая не рассматривает кинетическую и потенциальную энергию системы, внутренняя энергия - это только запас всех видов энергии в данной системе.

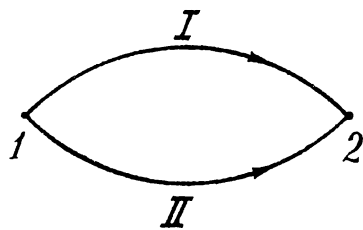
(Свойства внутренней энергии

1. Внутренняя энергия не является конкретным видом энергии, не соответствует только определенной форме движения, не имеет характерных единиц измерения. Ее можно выразить в любых единицах энергии.
2. Абсолютную величину внутренней энергии определить нельзя, но можно измерить $\Delta U = U_2 - U_1$. Этого достаточно для термохимических расчетов.
3. При постоянных условиях для данного вещества количество внутренней энергии пропорционально количеству вещества.

Для 1 моль идеального газа

$$U = f(T), \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad \text{при } dT=0, dU=0.$$

4. Внутренняя энергия - функция состояния системы. Это одна из формулировок *I закона термодинамики*.



Вспомним, что функциями состояния называются функции, которые не зависят от пути проведения процесса. Изменение такой функции определяется начальным и конечным состоянием системы. Допустим, что система совершила циклический процесс и вернулась в исходное состояние. Если внутренняя энергия - функция состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода из состояния 1 в состояние 2. Если при переходе из состояния 1 в состояние 2 внутренняя энергия изменилась на какую-то величину, то

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dU, \quad \int_1^2 dU - \int_1^2 dU = 0, \quad \text{то есть} \quad \int_1^2 dU + \int_2^1 dU = 0, \quad \text{или} \quad \oint dU = 0.$$

Это означает, что под знаком интеграла стоит дифференциал функции состояния, то есть полный дифференциал.

Свойства полного дифференциала

$$\int_1^2 dU = - \int_2^1 dU; \quad \int_1^2 dU + \int_2^1 dU = 0; \quad \oint dU = 0.$$

Запас внутренней энергии при проведении циклического процесса остается постоянным.

Еще одна формулировка I закона термодинамики. Предположим, что это не так. Допустим, что какой-то циклический процесс удалось провести так, что после возвращения системы к исходному значению внутренняя энергия системы не приняла исходного значения, а увеличилась, то есть $\oint dU > 0$.

В этом случае повторение круговых процессов вызвало бы накопление энергии в системе. Следовательно, создалась бы возможность превращения этой энергии в работу и получение работы за счет теплоты из "ничего", так как в круговом процессе работа и теплота эквивалентны.

Если принять, что $\oint dU < 0$, то часть энергии системы при круговом процессе должна бесследно исчезнуть, что также противоречит закону сохранения энергии.

Установив свойства внутренней энергии как функции состояния, мы вплотную подошли к формулировкам I закона термодинамики. Так же как и закон сохранения и превращения энергии, следствием которого он является, I закон термодинамики является постулатом и не может быть доказан логическим путем.

1/8 **Закон сохранения энергии устанавливает, что если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее появляется энергия в другой форме, в количестве, эквивалентном первому.**

Этот закон выражает неуничтожимость движения, так как в изолированной системе общий запас внутренней энергии остается постоянным, а все виды энергии являются соответствующими формами движения материи.

1/8 **Так как работа - форма перехода энергии, то из указанных положений следует невозможность создания вечного двигателя I рода - машины, которая давала бы возможность получать работу, не затрачивая энергию.**

Это еще одна из формулировок I закона термодинамики.

Блок-схема „Первый закон термодинамики”

Внутренняя энергия

Физический
смысл —

Σ

поступательного движения молекул
вращательного движения молекул
электрона в атоме
ядра
взаимодействия электронов с ядром

$- E_{\text{кин}} - E_{\text{потенц}}$
тела тела

Свойства —

- 1) U есть функция состояния системы
- 2) U в циклическом процессе остается const
- 3) $\oint dU = 0 \Rightarrow$ невозможность создания вечного двигателя I рода
- 4) U переходит в другие формы энергии в строго эквивалентных количествах
- 5) Формы передачи энергии

} I закон
термодинамики

теплота

Математическое
выражение I закона
термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

РАБОТА

A

Процессы —

Q

Изохорный

$$\delta Q = dU$$

$$\delta A = 0$$

Изобарный

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$\delta A = \delta Q - dU$$

Изотермический

$$\delta Q = \delta A$$

$$\delta A = p dV$$

Адиабатный

$$\delta Q = 0$$

$$\delta A = -dU$$

ЗНАКИ —

„+” — получаемая системой от
окружающей среды
„—” — отдаваемая системой в
окружающую среду

„+” — производимая системой над окружающей
средой
„—” — производимая окружающей средой над
системой

Математическое выражение I закона термодинамики

Представим себе систему, которая может обмениваться теплотой с окружающей средой и совершать работу. Для нее должно существовать определенное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и произведенной работой.

Вспомним, что теплота и работа есть формы передачи энергии. То есть если произошло изменение внутренней энергии системы, то либо полученная системой теплота не эквивалентна совершенной ею работе, либо отданная системой теплота не эквивалентна совершенной над системой работе.

I закон термодинамики (в интегральной форме) -

$$Q = \Delta U + A.$$

Количество теплоты, переданное системе, идет на изменение внутренней энергии системы и совершение ею работы против внешних сил.

Если системе сообщается бесконечно малое количество теплоты, и при этом ее внутренняя энергия изменяется на бесконечно малую величину и производится бесконечно малое количество работы, то запишем I закон термодинамики в дифференциальной форме :

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

где dU - изменение внутренней энергии. Так как внутренняя энергия является функцией состояния, она имеет полный дифференциал;

δA - произведенная системой работа;

δQ - полученная системой теплота.

Теплота и работа не являются функциями состояния системы и зависят от пути проведения процесса. Если система отдает теплоту, то она складывается из уменьшения внутренней энергии системы и теплового эквивалента работы, совершенной системой (или над системой).

I закон термодинамики для различных процессов

1. **Изохорный процесс** ($V = \text{const}$). $\delta Q = dU + \delta A$. Пусть совершается только работа расширения, тогда $\delta Q = dU + p dV$. Так как $dV=0$, то $\delta Q = dU$ - вся подводимая теплота идет на увеличение внутренней энергии.
2. **Изобарный процесс** ($P = \text{const}$). $\delta Q = dU + p dV$ - производимая теплота идет на увеличение внутренней энергии и совершение работы.
3. **Изотермический процесс** ($T = \text{const}$). Вспомним, что внутренняя энергия - это функция температуры $U = f(T)$, или $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$. Если $dT = 0$, то $dU = 0$. Отсюда $dQ = p dV$ - подводимая теплота идет на совершение работы.
4. **Адиабатный процесс** ($Q = \text{const}$). $\delta Q = dU + p dV$; $\delta Q = 0$; $-dU = \delta A$, или $dU = -\delta A$, работа совершается системой против внешних сил и производится за счет уменьшения внутренней энергии системы.
5. **Циклический процесс** ($dU = 0$), то есть $dU = 0$, $\delta Q = \delta A$ - подводимая теплота расходуется на совершение работы.

Определение теплоты, работы и изменения внутренней энергии в различных процессах

1. Изохорный процесс ($V = \text{const}$):

$$\delta Q = dU + p dV. \quad \text{Так как } dV=0, \quad \text{то } dQ=dU: \quad \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU; \quad Q_v = \Delta U.$$

$$U=f(T): \quad dU = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V dT; \quad \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_v, \quad dU = C_v \cdot dT.$$

$$Q_v = \Delta U = \int_1^2 C_v dT = C_v (T_2 - T_1).$$

Для 1 моль идеального газа $P_1 V = R T_1$, $P_2 V = R T_2$;

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow T_2 = \frac{P_2}{P_1} \cdot T_1.$$

$$Q_v = \Delta U = C_v \left(\frac{P_2}{P_1} T_1 - T_1 \right) = C_v \left(\frac{P_2 T_1 - P_1 T_1}{P_1} \right) = C_v \frac{T_1}{P_1} (P_2 - P_1),$$

$$Q_v = C_v \frac{T_1}{P_1} (P_2 - P_1).$$

2. Изобарный процесс ($P=const$):

$$\int_1^2 \delta A = p \int_1^2 dV, \quad A = p \Delta V = p(V_2 - V_1).$$

$$(PV_2 = RT_2) - (PV_1 = RT_1) = pV_2 - pV_1 = RT_2 - RT_1,$$

$$\text{или} \quad p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1).$$

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad \delta Q = dU + p dV, \quad \delta Q_p = d(U + pV) = dH,$$

$$\delta Q_p = dH, \quad \text{или} \quad Q_p = \Delta H.$$

$$H = f(T), \quad dH = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p dT = C_p dT.$$

Пусть $C_p = const$, тогда

$$\int_1^2 dH = C_p \int_1^2 dT, \quad \Delta H = C_p (T_2 - T_1).$$

$$Q_p = \Delta H = C_v(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1) = C_v(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) = (C_v + R) \cdot (T_2 - T_1),$$

$$C_p = C_v + R.$$

$$\delta A = p dV, \quad \int_1^2 \delta A = p \int_1^2 dV, \quad A = p(V_2 - V_1).$$

Так, для 1 моль идеального газа $PV = RT$, $A = R(T_2 - T_1)$, $R = A / (T_2 - T_1)$.

Таким образом, R - работа, которую совершает 1 моль идеального газа при изменении его температуры на 1 °C:

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 1,98 \text{ кал/моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}.$$

3. Изотермический процесс ($T = const$):

$$\delta A = p dV, \quad pV = RT, \quad p = RT/V, \quad \delta A = RT \frac{dV}{V}, \quad A = RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \rightarrow A = RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad \text{Так как} \quad dT = 0 \quad \text{и} \quad dU = 0, \quad A = Q.$$

4. Адиабатный процесс ($Q=const$):

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad \delta Q = 0,$$

$$\delta A = -dU, \quad dU = C_v dT, \quad \delta A = -C_v dT,$$

$$A = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2).$$

Энтальпия

Вспомним: в изобарном процессе ($P = \text{const}$)

$$\delta Q = dU + p dV, \quad \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + p \int_1^2 dV.$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

$$H = U + pV$$

Так как внутренняя энергия - функция состояния, а P и V - параметры, характеризующие состояние системы, то энтальпия является функцией состояния.

“Энтальпия - теплосодержание” - неверный термин, так как исходя из него энтальпию можно охарактеризовать как количество тепла в теле. Но это верно только для изобарного процесса, где $\delta Q_p = dH$. Для изохорного процесса ($V = \text{const}$) поглощаемая теплота полностью переходит во внутреннюю энергию $\delta Q = dU$. Следовательно, для $P = \text{const}$ энтальпия имеет то же значение, что и внутренняя энергия для $V = \text{const}$, то есть энтальпия - полный запас энергии системы, изолированной от окружающей среды при $P = \text{const}$.

Так как в значение энтальпии входит абсолютное значение внутренней энергии, абсолютное значение энтальпии вычислить нельзя.

Изменение энтальпии может быть легко рассчитано или измерено. Энтальпию вещества в литературе часто называют (хотя это и не точно) приростом энтальпии при переходе от стандартной температуры $298,15 \text{ K}$ к данной температуре или от 0 K $H_T^0 - H_{298}^0$. $H_T^0 - H_0^0$.

Стандартное состояние: 1 моль, 1 атм (1013 гектопаскаля), температура наиболее устойчивого агрегатного состояния.

Энтальпия - функция состояния и обладает свойством полного дифференциала:

$$\delta Q_p = dH = dU + p dV + V dP.$$

Физический смысл энтальпии

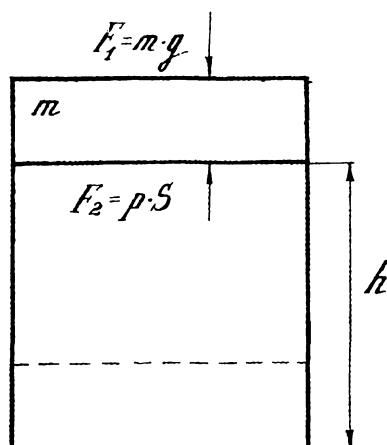


Рис. 2. Схема работы поршня

Имеем цилиндр сечением S с поршнем массой m . Примем потенциальную энергию поршня в нижнем положении за нуль. Тогда его потенциальная энергия на высоте цилиндра h будет mgh , то есть равна той работе, которую нужно затратить, чтобы поднять поршень на высоту h . Сила давления в цилиндре $p \cdot S$ равна силе, с которой поршень давит, то есть mg :

$$F_1 = mg, \quad F_2 = p \cdot S, \quad F_1 = F_2, \\ mg = p \cdot S, \quad mgh = psh, \quad V = Sh, \quad mgh = pV.$$

Полная энергия системы равна внутренней энергии газа плюс потенциальная энергия поршня:

$$H = U + pV.$$

H - это сумма внутренней энергии и объемно-механической энергии.

Энтальпия есть общий запас энергии системы, которая включает в себя внутреннюю энергию и потенциальную энергию положения (или объемно-механическую энергию).

Теплоемкость

Теплоемкость - это предел отношения теплоты, поглощенной однородным телом массой m , к повышению температуры $\Delta T = T_2 - T_1$, которым сопровождается нагревание:

$$C = \lim \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT},$$

так как δQ зависит от пути процесса, необходимо указывать условия, которые определяют этот путь.

$$\text{При } V = \text{const} \quad C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{При } P = \text{const} \quad C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Эти выражения применимы к чистому веществу и к любой гомогенной системе.

В кинетической теории доказывается, что теплоемкость идеального газа не зависит от температуры.

Для одноатомного идеального газа $C_V = \frac{3}{2} R$, $C_P = \frac{5}{2} R$.

Для двухатомного идеального газа $C_V = \frac{5}{2} R$, $C_P = \frac{7}{2} R$.

Для реальных газов с увеличением температуры теплоемкость увеличивается.

Равновесные процессы. Максимальная работа. Работа расширения идеального газа

Как мы уже знаем, работой называют энергетические процессы, общим свойством которых является затрата энергии системы на преодоление сил, действующих извне. К таким процессам можно отнести, например, перемещение масс в поле тяготения, перемещение электрических зарядов в электрическом поле и т.д.

Как уже говорилось, при расширении идеального газа в идеальном цилиндре с поршнем без трения, когда на поршень действует внешнее давление P , система совершает работу $dA = P dV$, где dV - изменение объема газа.

Когда мы перемещаем какую-либо массу в гравитационном поле, то совершаемая работа $dA = m \cdot g \cdot dh$ (m - масса тела, g - ускорение силы тяжести, dh - перепад высот перемещения тела).

При движении электрического заряда в электрическом поле совершаемая работа будет равна произведению величины заряда, который перемещается, на градиент (изменение) потенциала электрического поля $dA = q \cdot dU$.

Если мы тратим работу на увеличение поверхности раздела между однородными частями (фазами) какой-либо системы (дробление твердого осадка), то затрачиваемая работа будет $\delta A = -\sigma d\delta$, где σ - поверхностное натяжение, $d\delta$ - величина поверхности).

Таким образом, в общем случае работа определяется как произведение двух факторов - фактора интенсивности (обобщенные силы) и фактора емкости (экстенсивность, амплитуда):

$$A_{\text{мех}} = F \cdot \Delta l; \quad A_{\text{расш}} = p \cdot \Delta V; \quad A_{\text{эл}} = q \cdot \Delta U.$$

При образовании систем факторы емкости суммируются, а факторы силы усредняются:

$$P_{\text{сист}} = (P_1 + P_2) / 2, \quad V_{\text{сист}} = V_1 + V_2.$$

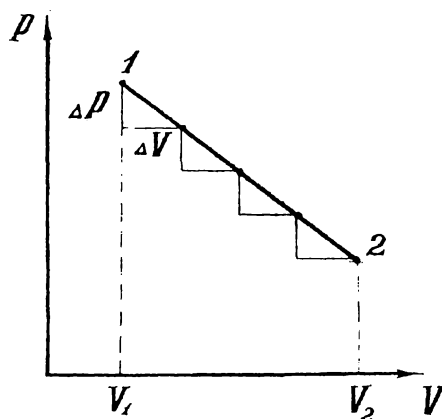


Рис. 3. Схема процесса расширения термодинамической системы

Работа, совершаемая системой при переходе из одного состояния в другое, зависит от величины и характера изменений внешних параметров системы в ходе процесса.

Рассмотрим процесс расширения некоторой системы (идеальный газ в цилиндре с поршнем) при уменьшении внешнего давления на какие-либо известные величины (рис. 3).

Течение процесса отразится ломаной линией: за каждым скачкообразным изменением давления (ΔP) следует скачкообразное изменение объема (ΔV). Причем объем изменяется до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия. Равновесные состояния системы обозначены точками.

Снова скачкообразно изменим P , получив еще одну ступеньку изменения V и т. д., пока не получим всю ломаную кривую изменения объема от V_1 до V_2 .

Работа расширения идеального газа, равна произведению давления на изменение объема:

$$A_i = P \cdot \Delta V_i$$

Для конечного изменения объема от V_1 до V_2 :

$$A = \sum_{V_1}^{V_2} A_i = \sum_{V_1}^{V_2} p \Delta V_i$$

Произведение $P \cdot \Delta V$ равно площади прямоугольника, ограниченного P и ΔV . $\sum_{V_1}^{V_2} p \Delta V$ равна площади всех таких прямоугольников, то есть площади под кривой процесса. Полученная ломаная кривая отражает работу процесса, но расчет по ней не дает количественного ответа. Это связано с тем, что при скачкообразных изменениях давления оно по разным причинам (турбулентность газа, конечные движения поршня и так далее) в разных точках внутри системы может оказаться неодинаковым и непостоянным по времени и, таким образом, не будет уже параметром состояния системы. Поэтому рассчитанная работа не равна измеренной. При этом чем больше груза снимаем, тем выше скорость движения поршня, тем больше неравномерность распределения внутри поршня P и T . Здесь невозможно говорить о параметрах состояния системы, P_{cp} и T_{cp} также не характеризуют его. При неравновесном процессе $P_{en} \neq P_{нар}$, поэтому $\delta A \neq P_{en} \cdot dV \neq \delta A, P_{нар} \cdot dV$. Поскольку закон сохранения энергии выполняется в любом случае, то причина этого неравенства - какое-то побочное явление.

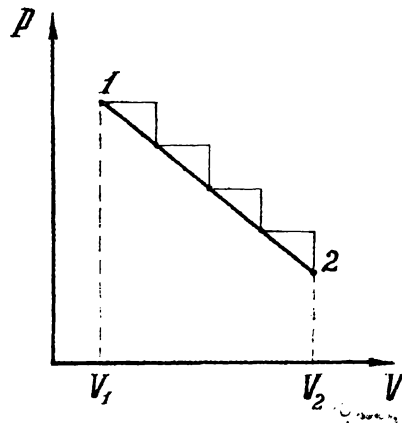


Рис. 4. Схема процесса сжатия термодинамической системы

Проведем обратный процесс (рис. 4), то есть сжатие системы прежним способом: будем скачкообразно увеличивать давление вне системы. Получится ступенчатая кривая (предположим, что мы провели обратный процесс через те же состояния, что и прямой, а именно через те же точки). Видно, что обратная работа сжатия, которая также определяется площадью под кривой, по абсолютной величине больше работы прямого процесса. По тем же причинам, что и ранее, обратная работа не может быть строго количественно оценена по площади под кривой (работа, рассчитанная по площади под кривой, не равна измеренной).

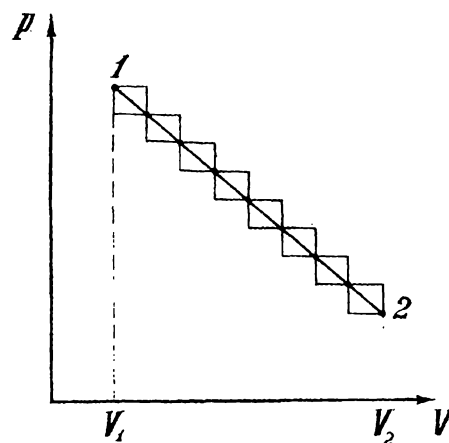


Рис. 5. Схема процесса расширения и сжатия термодинамической системы

Снова проведем процесс получения работы от системы при ее расширении, но внешнее давление будем изменять более мелкими ступенями (рис. 5). Теперь скачки объема и давления меньше; точек на кривой, когда система в равновесии, стало больше. Проведя обратный процесс с теми же остановками, увидим, что, хотя и в этом случае площадь под кривой обратного процесса больше площади под кривой прямого процес-

са, но разница площадей стала меньше. Если учесть, что при более плавном изменении P и V становятся меньше всякие побочные влияния, связанные с резкими изменениями, непостоянством P , то и уменьшится неопределенность в оценке работы по площади под кривой.

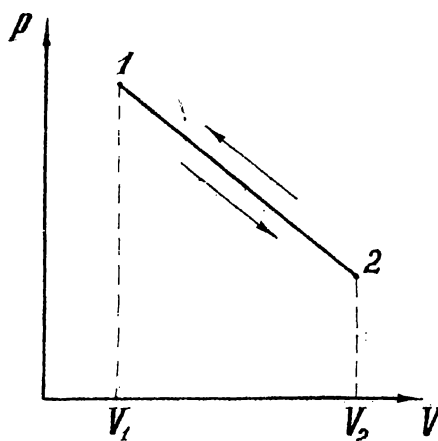


Рис. 6. Схема равновесного процесса

Делая ступеньки изменения давления еще и еще меньше, мы можем достичь такого положения, когда давление изменяется последовательно и многократно на бесконечно малую величину, так что система в каждый момент будет находиться бесконечно близко к равновесию. Тогда ломаные линии прямого и обратного хода сблизятся и практически сольются с равновесной кривой (на которой лежат точки). Тогда и площади под кривыми прямого и обратного процессов совпадут с точностью до бесконечно малой величины, и график процесса можно представить в виде прямой равновесного процесса (рис. 6). Площадь под прямой теперь уже точно будет отражать произведенную работу, то есть $A_{\text{прям}} = A_{\text{обр}}$.

Можно видеть, что в таком процессе, который мы назовем равновесным, работа расширения, совершаемая системой, будет максимальной, наибольшей и знак Σ мы можем заменить на знак \int :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Легко понять также, что такой процесс будет протекать бесконечно медленно и долго, так как число скачков бесконечно. При этом $P_{\text{нар.}} = P_{\text{вн}}$.

Таким образом, если процесс в прямом и обратном направлениях проходит через одни и те же состояния, бесконечно близкие к равновесию, то такой процесс называют равновесным (обратимым). Работа равновесного процесса имеет максимальную величину (по сравнению с неравновесными процессами) и называется максимальной работой .

Иначе говоря, при расширении газа наибольшее количество работы совершается в том случае, когда во все время процесса внешнее давление лишь на бесконечно малую величину меньше собственного давления газа, то есть тогда, когда процесс протекает обратимо.

Очевидно, что газ при расширении в пустоту не преодолевает никакого сопротивления и потому никакой работы не производит. Чем большее сопротивление приходится преодолевать газу, тем большую работу при расширении он совершает. Примеры: выпустили газ в вакуум, сняв поршень, - и никакой работы не будет; дверь открыли толчком, если ее никто не держит, то и нет работы.

Равновесные процессы протекают в прямом, а затем в обратном направлении так, что не только система, но и окружающая среда возвращаются в исходное состояние. Поэтому-то равновесные процессы и называют обратимыми. Поскольку они протекают бесконечно медленно, то их называют квазистатическими.

Равновесные процессы являются в известной мере абстракцией, так как реальные процессы в той или иной мере неравновесны .

Примеры обратимых процессов (система должна производить работу так, чтобы действие было равно противодействию или, иначе, чтобы процесс представлял собой непрерывную цепь равновесий) :

1. Испарение воды в точке кипения. Допустим, что вода находится в цилиндре с идеальным поршнем без трения. Вода закипает, когда давление пара строго уравнивается давлением внешним. При температуре 100 °С это отвечает внешнему давлению 1,033 кгс/см². Стоит повысить давление на бесконечно малую величину, и в изотермических условиях поршень начнет опускаться, а водяной пар - конденсироваться, то есть переходить в жидкое состояние.

Испарение воды из открытого сосуда - процесс необратимый, так как давление насыщенных паров больше, чем давление паров в атмосфере.

2. Термическое разложение в идеальном цилиндре. $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ - также процесс обратимый. Так, при давлении 1 атм и температуре 870°C CaCO_3 полностью разложится. Но стоит поместить на поршень бесконечно малый груз - и равновесие сместится влево.
3. Зарядка и разрядка идеального аккумулятора при бесконечно малых токах.

Примеры неравновесных процессов:

1. Переход теплоты от более теплого к менее теплomu телу.
2. Расширение газа в пустоту.
3. Взаимная диффузия жидкостей или газов.
4. Горение топлива в открытой атмосфере и т. д.

Термохимия

*Лучше скажи мало, но хорошо.
Козьма Прутков. Афоризмы*

Химические превращения сопровождаются изменением внутренней энергии системы. Это связано с тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ.

Изучение изменений внутренней энергии при химических реакциях сыграло большую роль в развитии химии как теоретической науки, так как стало возможным определение прочности связи в молекулах, их реакционной способности, расчет констант равновесия, выхода продуктов реакции, что необходимо в промышленном использовании химических реакций.

Изменение внутренней энергии в ходе химических реакций происходит с поглощением или выделением теплоты и совершением работы. Работа против внешних сил, совершаемая в ходе химических реакций, очень мала. Ее можно вычислить и, оценив численное значение, либо отбросить (пренебречь), либо учитывать.

Теплоты реакций, как правило, весьма велики и могут быть экспериментально определены калориметрическим методом. Так найдено, что 1 г лучшего угля выделяет за 1 час 7000 кал теплоты; 1 г кишечной палочки за 1 час выделяет 400 кал; 1 г тарака-

нов за 1 час - 50 кал. Чем совершеннее организм, тем меньше теплоты он выделяет, а в большей мере преобразует энергию пищи в работу.

Изучением тепловых эффектов химических реакций занимается раздел теоретической химии - **ТЕРМОХИМИЯ**. В лабораторной практике для измерения тепловых эффектов используют калориметры (рис. 7).

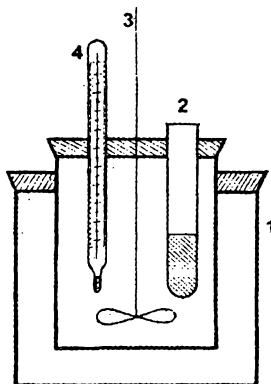


Рис. 7. Схема калориметра:

1 - термос; 2 - пробирка с веществом; 3 - мешалка; 4 - термометр

ТЕРМОХИМИЯ сыграла огромную роль в превращении химии в количественную науку.

Тепловой эффект реакции - это количественное выделение или поглощение теплоты при прохождении реакции. Но это определение не точно, так как если исходные вещества и продукты будут иметь различные температуры, то эта теплота уже неопределенная величина.

Теплота реакции в общем случае зависит от пути процесса, так как теплота не является функцией состояния. Поэтому определение теплового эффекта как теплоты, выделяемой или поглощаемой в изотермических условиях, не совсем точно, так как теплота зависит от пути процесса.

Однако в двух важных для химии случаях независимость от пути процесса распространяется и на теплоты химических реакций.

1-й случай - это изохорный процесс, когда объем системы неизменен, никаких видов работы не совершается ($A = 0$), поэтому из уравнения I закона термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ следует (при условии $T = const$):

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad \int dQ = Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

$$Q_v = \Delta U$$

2-й случай - когда реакция протекает при постоянном давлении, то есть в *изобарном процессе* (тоже при $T = const$) соблюдается принцип независимости теплоты химического процесса от пути. Если в изобарном процессе отсутствуют другие виды работы, кроме работы объемного расширения, то теплота реакции при постоянном давлении Q_p будет равна:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV.$$

$$\int dQ = Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1),$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Таким образом, видим, что в двух разобранных случаях теплота процесса равна изменению функции состояния, поэтому она не зависит от пути осуществления процесса, а лишь от конечного и начального состояний и называется тепловым эффектом химической реакции.

Смысл указанного положения, впервые сформулированного в 1836 году русским ученым Германом Ивановичем Гессом, получил название закона независимости суммарной теплоты химической реакции от пути процесса, или закона Гесса. Этот закон открыт до установления I закона термодинамики. Закон Гесса является основным законом ТЕРМОХИМИИ.

9 Формулировки закона

Если из данных исходных веществ можно получить заданные конечные продукты разными путями, то суммарная теплота процесса на одном каком-либо пути равна суммарной теплоте процесса на любом другом пути, то есть не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции.

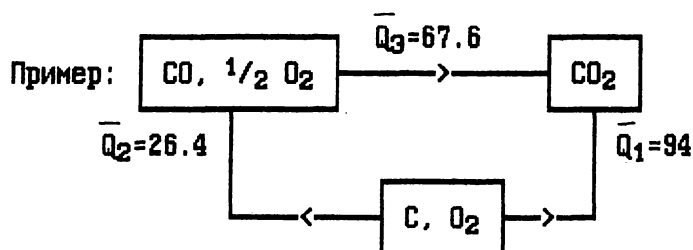
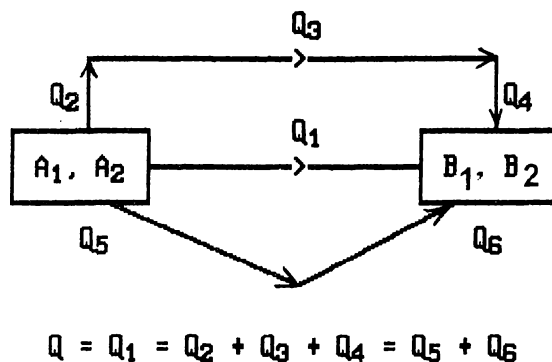
Тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода, то есть промежуточных стадий.

Тепловой эффект химической реакции, протекающей в изобарных или изохорных условиях, есть функция состояния.

Тепловой эффект химической реакции можно определить только:

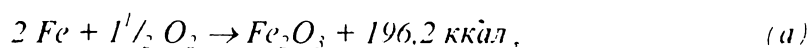
- 1) когда процесс полностью необратим (полезная работа $\delta A' = 0$);
- 2) продукты реакций имеют ту же температуру, что и исходные вещества ($T_{нач.} = T_{кон.}$);
- 3) процесс проводится при $P = const$ или $V = const$.

Схематически это можно изобразить так:

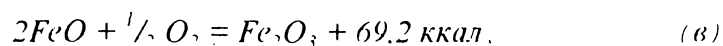


Рассмотрим применение закона Гесса на реакции окисления железа.

Железо, реагируя с кислородом, может дать сразу высший оксид:

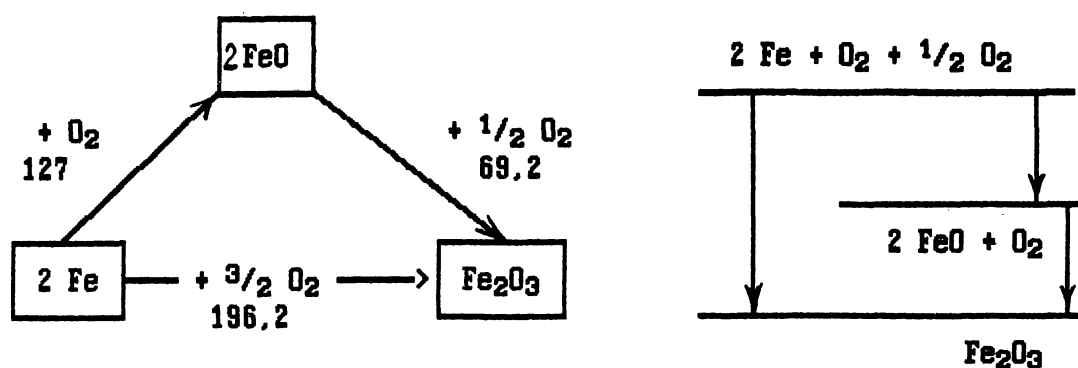


Эту же реакцию можно осуществить другим путем, через промежуточный оксид FeO с последующим окислением до Fe_2O_3 :



Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции (а) должен быть равен сумме тепловых эффектов реакций (б) и (в), что и есть на практике.

Запишем рассмотренную реакцию в виде схем:



Запись теплот химической реакции производят двумя способами.

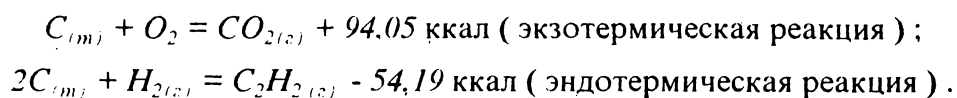
1. *Термохимический.* К правой части стехиометрического уравнения химической реакции прибавляют член, показывающий величину теплового эффекта:

а) если при реакции теплота выделяется (экзотермический процесс), то тепловой эффект записывается со знаком “плюс”;

б) если теплота поглощается извне (эндотермический процесс), то тепловой эффект записывается со знаком “минус”.

Эта система знаков и запись реакции называются термохимическими (система внешнего наблюдателя).

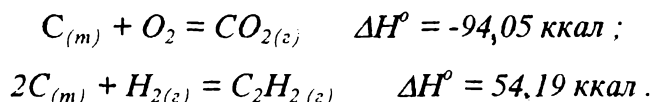
Примеры записей:



2. *Термодинамический.* Отдельно от уравнения химической реакции записывают величину разности между внутренними энергиями (или энтальпиями) продуктов реакции и исходных веществ. Если это изменение положительно, то теплота при реакции поглощается (эндотермический процесс), если изменение внутренней энергии (энтальпии) отрицательно, то теплота при реакции выделяется (экзотермический процесс).

Эта система знаков и запись реакции называется термодинамическими (система внутреннего наблюдателя).

Примеры записей:



(Вещества взяты в стандартном состоянии.)

Чтобы отличить термодинамическую систему от термохимической, в последнем случае теплоты обозначают символами с черточкой сверху (\bar{Q}_v , \bar{Q}_p), то есть

$$\begin{aligned} \bar{Q}_v &= -Q_v = -\Delta U ; \\ \bar{Q}_p &= -Q_p = -\Delta H . \end{aligned}$$

Найдем соотношение между $Q_v = \Delta H$ и $Q_p = \Delta H$.

Из определения энтальпии знаем, что

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = \Delta U + p\Delta V ; \\ dH &= d(U+pV) = dU + pdV ; \\ \Delta H &= Q_p = \Delta U + p\Delta V ; \\ \Delta U &= Q_v : \quad Q_p - Q_v = p\Delta V . \end{aligned}$$

Если в реакции участвуют только твердые и жидкие вещества, то ΔV незначительно и считают $Q_p \sim Q_v$.

Если же в изучаемой реакции образуются или исчезают газообразные вещества (и давления при этом невелики, то есть применимы законы идеальных газов), то изменение объема при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ велико. Его можно определить из уравнения состояния идеальных газов

$$pV = nRT \quad p\Delta V = \Delta n RT \quad \Delta V = \Delta n (RT / P) .$$

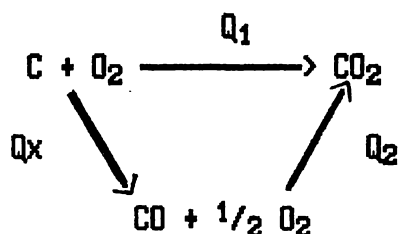
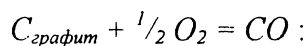
Подставив ΔV в уравнение $Q_p = Q_v + p\Delta V$, получим $Q_p = Q_v + \Delta n RT$.

Значение закона Гесса состоит в том, что, пользуясь им, можно вычислить неизвестные теплоты реакции комбинированием стехиометрических уравнений и теплот других реакций, изученных термохимически.

В термохимии при расчетах тепловых эффектов часто пользуются специальным приемом, основанным на том, что термохимическое уравнение обладает всеми свойствами алгебраических уравнений.

Термохимическое уравнение представляет собой уравнение химической реакции, в которой наряду с формулами веществ, участвующих в реакции, указана и ее теплота (с термохимическим знаком).

С помощью закона Гесса можно рассчитать теплоты тех реакций, которые невозможно осуществить в чистом виде, например расчет теплоты реакции



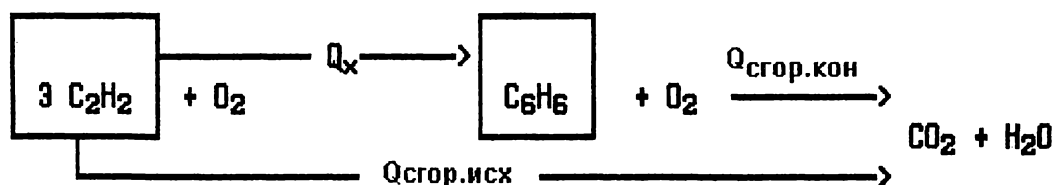
$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_x + Q_2, & C + O_2 &= CO_2 + 94 \text{ ккал}, \\ Q_x &= Q_1 - Q_2, & CO + \frac{1}{2} O_2 &= CO_2 + 67,6 \text{ ккал}, \\ \overline{Q_x} &= 94 - 67,6 = 26,4 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

Следствия из закона Гесса

I. Большое значение имеет закон Гесса при нахождении теплот реакций с участием органических соединений, так как в большинстве случаев такие реакции идут не до конца и осложняются побочными явлениями. В этом случае используются теплоты сгорания органических веществ.

Теплотой сгорания называют теплоту реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов (для органических веществ это CO_2 , H_2O и др.)

Если известны теплоты сгорания всех веществ, участвующих в реакции, то можно рассчитать и тепловые эффекты самой реакции.



$$Q_x = Q_{\text{сгор. исх}} - Q_{\text{сгор. кон}}$$

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между $Q_{\text{сгор}}$ веществ, взятых в левой части термохимического уравнения и $Q_{\text{сгор}}$ веществ, указанных в правой части уравнения. Если имеем реакцию

$$bB + dD = gG + rR + Q_x, \quad \text{то}$$

$$Q_x = \sum (nQ_{\text{сгор}})_{\text{нач}} - \sum (nQ_{\text{сгор}})_{\text{кон}},$$

$$\Delta H = \sum (n\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{нач}} - \sum (n\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{кон}}$$

Необходимо, чтобы все теплоты были определены при одних и тех же условиях.

Пример: Определить \bar{Q} реакции этерификации щавелевой кислоты метиловым спиртом:

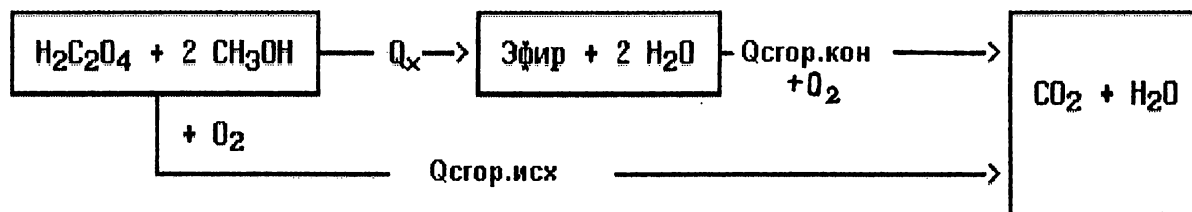


Известно: $\bar{Q}_{\text{сгор}}$ при $P = \text{const}$ для:

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{крист})} = 60,1 \text{ ккал}; \quad \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} = 173,7 \text{ ккал}; \quad \text{Эфир}_{(\text{ж})} = 401 \text{ ккал};$$

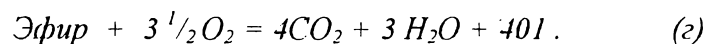
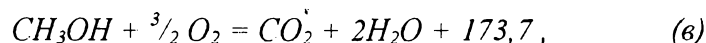
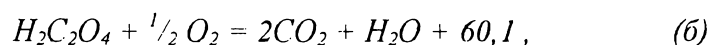
$$\bar{Q}_x = \bar{Q}_{\text{сгор.исх}} - \bar{Q}_{\text{сгор.кон}} = 60,1 + 2 \cdot 173,7 - 401 = 6,5 \text{ ккал}$$

Термохимическая схема этой реакции:



$$Q_x = Q_{\text{сгор.исх}} - Q_{\text{сгор.кон}}$$

Составляем термохимические уравнения сгорания (для H_2O не надо, так как она продукт сгорания):

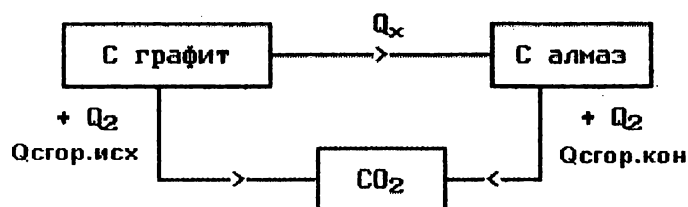


Умножив (в) на 2, сложив с (б) и вычтя (г), получим $Q_x = 6,5 \text{ ккал}$.

При расчете Q_x по теплотам сгорания результат получается как разность двух довольно больших чисел. Поэтому $Q_{\text{сгор}}$ нужно определять точно (в настоящее время их определяют с точностью до 0,02 %), иначе небольшая ошибка в $Q_{\text{сгор}}$ (например, 1%) для величины $Q_{\text{сгор}} = 4 \text{ ккал}$ составит 60 % искомой Q_x .

Прием определения Q реакции по $Q_{сгор}$ находит широкое применение, так как $Q_{сгор}$ хорошо изучены, определены довольно точно, а сами реакции сгорания идут полностью и до конца.

Для лучшего понимания расчета Q_x по $Q_{сгор}$ составляют термохимические циклы, например:



$$Q_x = Q_{сгор}^{граф} - Q_{сгор}^{алм} = 453 \text{ кал.}$$

II. Закон Гесса дает возможность рассчитать тепловой эффект и по теплотам образования различных химических соединений.

Теплотой образования соединения называется теплота образования (как правило, при $P = const$) одного моля соединения из соответствующих простых веществ. Принято считать, что простые вещества реагируют в виде той модификации и в том агрегатном состоянии, которые отвечают наиболее устойчивому состоянию элементов при данной температуре и давлении $P = 1 \text{ атм.}$

Реакции образования соединений из простых веществ в ряде случаев могут быть изучены непосредственно ($Fe + S = FeS$; $S + O_2 = SO_2$; $C + O_2 = CO_2$ и др.). Однако теплоты образования более сложных соединений непосредственно измерить нельзя и их вычисляют, пользуясь законом Гесса.

Соединения, $Q_{обр}$ которых положительна, называют эндотермическими; соединения, $Q_{обр}$ которых отрицательна, называют экзотермическими. (В термохимической системе знаков это так: соединения, при образовании которых из простых элементов $\bar{Q}_x > 0$ - экзотермические и наоборот.)

Бензол, гексан и другие углеводороды - соединения эндотермические, а CO_2 , CO и другие - соединения экзотермические. Определение $Q_{обр}$ из элементов имеет значение для суждения о прочности соединения; экзотермические соединения более прочны, чем эндотермические.

Пользуясь теплотами образования известных химических соединений, можно вычислить теплоту любой химической реакции в стандартных условиях.

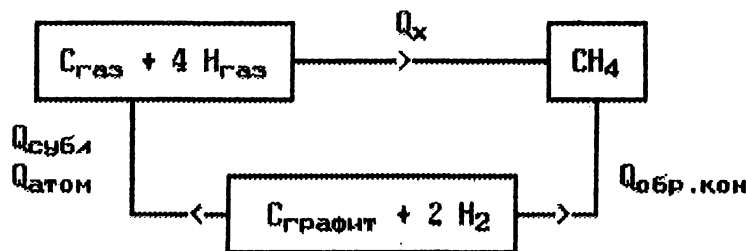
Иногда вычисляют гипотетическую $Q_{обр}$ веществ из атомов - это энергия связи.

Энергия связи - это та гипотетическая энергия, которая необходима для разрушения данной связи при взаимном удалении образовавшихся частей молекулы.

Энергия связи имеет большое значение для суждения о прочности химического соединения. Их можно вычислить на основе закона Гесса.

Пример.

1. Найти энергию связи $C-H$ в CH_4 .



Условно проводим реакцию $C_{газ} + 4 H_{газ} = CH_4 + \bar{Q}_x$ или

$$CH_{4газ} = C_{газ} + 4H_{газ} - \bar{Q}_x.$$

$$Q_x = \sum Q_{обр}^{кон} - \sum Q_{обр}^{нач} \quad Q_{C-H} = Q_x / 4.$$

Из справочных данных находим:

$$C_{гр} + 2H_{2газ} = CH_{4газ} + 16 \text{ ккал (образование } CH_4 \text{ из элементов) ;}$$

$$2H_2 = 4H - 206,1 \text{ ккал (атомизация) ;}$$

$$C_{граф} = C_{газ} - 172,7 \text{ ккал (сублимация C) ,}$$

$$\bar{Q}_x = (172,7 + 206,1) - 16 = 394,8, \quad \bar{Q}_{C-H} = 394,8 / 4 = 98,7 \text{ ккал/моль .}$$

$$\bar{Q}_x = 16 - (172,7 + 206,1)$$

Блок-схема „Термохимия”

Закон Гесса (1836 г.) - основной закон термохимии.

Если из данных исходных веществ можно получить заданные конечные продукты разными путями, то суммарная теплота процесса на одном каком-либо пути равна суммарной теплоте процесса на любом другом пути, то есть не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции.

Тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода, то есть не зависит от промежуточных стадий процесса.

Тепловой эффект химической реакции, протекающей в изобарных или изохорных условиях, является функцией состояния:

$$\begin{aligned} V = \text{const}, \quad Q_V &= \Delta U \\ P = \text{const}, \quad Q_P &= \Delta H \end{aligned}$$

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

Следствия закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции можно определить через:

1. Теплоты образования ΔH_f°

$$\Delta H_x = \sum n_i \cdot \Delta H_f^{\text{кон}} - \sum n_i \cdot \Delta H_f^{\text{нач}}$$

2. Теплоты сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}^\circ$

$$\Delta H_x = \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{сгор}}^{\text{нач}} - \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{сгор}}^{\text{кон}}$$

3. Теплоты растворения $\Delta H_{\text{раств}}$

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{раств}}^{\text{без соли}} - \Delta H_{\text{раств}}^{\text{кристаллогидрат}}$$

Термохимия -

раздел теоретической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

Теплота образования -

тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых. Теплота образования простых веществ = 0.

Теплота сгорания -

тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества до высших оксидов.

Теплота растворения -

количество теплоты, выделявшееся или поглотившееся при растворении 1 моль вещества в очень большом количестве растворителя.

Зависимость теплоты реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

Зависимость теплоты реакции от температуры связана с различной теплоемкостью начальных и конечных продуктов.

Теплоемкостью системы называют отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры :

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Процесс должен заключаться только в повышении или понижении температуры и не вызывать никаких химических процессов, агрегатных превращений и т.д.

Теплоемкость, соответствующую бесконечно малому повышению температуры, называют истинной теплоемкостью :

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}.$$

В случае нагревания вещества при постоянном объеме теплоемкость называют изохорной (C_v), и вся сообщаемая телу теплота увеличивает его внутреннюю энергию, т.к. без изменения объема внешней работы не производится:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v.$$

При нагревании тела при постоянном давлении теплоемкость называют изобарной (C_p). В этих условиях наряду с расходом теплоты на повышение внутренней энергии вещества производится еще и работа против внешних сил давления. Эта работа требует дополнительной теплоты, поэтому $C_p > C_v$. Жидкости и твердые вещества незначительно меняют объем при нагревании, и разница между C_p и C_v невелика. Для газов, наоборот, она значительна и должна учитываться :

$$(H=U+pV), \quad C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

Изменение внутренней энергии тела можно представить как разность между U_2 (в конечном состоянии) и U_1 (в начальном состоянии) :

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

I. Для изохорного процесса $\delta Q_V = dU$.

Дифференцируя по температуре при постоянном объеме, получим

$$\left(\frac{d\Delta U}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU_2}{dT}\right)_V - \left(\frac{dU_1}{dT}\right)_V$$

Так как $\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V$, то

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = C_{V_2} - C_{V_1} = \Delta C_V, \quad (1)$$

где C_{V_1} - изохорная теплоемкость системы в начальном состоянии;

C_{V_2} - изохорная теплоемкость системы в конечном состоянии;

ΔC_V - изменение теплоемкости при переходе из состояния 1 в состояние 2.

II. Для изобарного процесса $Q_p = \Delta H$, $\Delta H = H_2 - H_1$.

Дифференцируя по температуре при постоянном давлении, получим

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH_2}{dT}\right)_P - \left(\frac{dH_1}{dT}\right)_P$$

С учетом того, что $\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = C_P$, получим

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = C_{P,2} - C_{P,1} = \Delta C_P. \quad (2)$$

В общем случае $\Delta C_V = \sum n C_{V_{\text{кон}}} - \sum n C_{V_{\text{нач}}}$;

$\Delta C_P = \sum n C_{P_{\text{кон}}} - \sum n C_{P_{\text{нач}}}$.

Уравнения (1) и (2) - формулы Кирхгофа выражают один закон (закон Кирхгофа).

Температурный коэффициент теплоты процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса. Приведенные формулы Кирхгофа определяют только изменение теплового эффекта с температурой.

Решения уравнения Кирхгофа

I приближение. Принимают, что $\Delta C = 0$, тепловой эффект не зависит от температуры. Чтобы выразить тепловой эффект как функцию температуры, надо проинтегрировать уравнение (1) или (2) и знать тепловой эффект ΔH_1 или ΔU_1 при какой-либо температуре T_1 .

$\Delta C = 0$ - грубое приближение, то есть $\sum C_{\text{кон}} = \sum C_{\text{нач}}$, тогда

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2}.$$

II приближение. Для небольшого интервала температуры зависимостью C_v (C_p) от температуры пренебрегают и считают ΔC_v (или ΔC_p) постоянными:

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_p = \Delta C_p, \quad d\Delta H = \Delta C_p dT, \quad \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT,$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1), \quad \text{аналогично} \quad \Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v (T_2 - T_1)$$

III приближение. В большом интервале температур сама C_v , C_p изменяется с температурой. Для расчетов C_v , C_p при нужной температуре используют эмпирические степенные уравнения типа

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$$

или

$$C = a_0 + a_1 T + a_2' T^{-2}, \quad \text{тогда}$$

$$\Delta C = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_2' T^{-2} + \Delta a_3 T^3 + \dots$$

Определяя C при данной T и подставляя в уравнение, определяют более точно зависимость ΔH от T . Это важно, так как можно проводить реакцию при одной температуре, а рассчитать ΔH при любых.

Решим уравнение Кирхгофа

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \int (\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^3 + \Delta a_2' T^{-2}) dT =$$

$$\Delta H_{T_1} + \Delta a_0 (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2 (T_2^3 - T_1^3) - \Delta a_2' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Из справочника $\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + const$

Вопросы для самопроверки



I закон термодинамики

1. Что такое внутренняя энергия ?
2. Какая функция называется функцией состояния ?
3. Докажите, что внутренняя энергия является функцией состояния.
4. Сформулируйте I закон термодинамики ?
5. Что такое вечный двигатель 1-го рода ? Объясните, исходя из I закона термодинамики. Почему его создание невозможно ?
6. Запишите математическую трактовку I закона термодинамики в интегральной и дифференциальной формах.
7. Как запишется I закон термодинамики для различных процессов: а) изохорного, б) изобарного, в) изотермического, г) адиабатного ?
8. Запишите в виде таблицы (для 1 моль идеального газа) выражения для вычисления A , Q , ΔU , ΔH через параметры, характеризующие состояние системы. Постарайтесь вывести их самостоятельно, не прибегая к помощи учебника.

Процесс	Q	A	ΔU	ΔH
Изохорный				
Изобарный				
Изотермический				
Адиабатный				

9. Что называется энтальпией ?
10. Каков физический смысл энтальпии ?
11. Для какого процесса (изохорного, изотермического, изобарного, адиабатного) вводится понятие энтальпии ?
12. Исходя из формулы $H = U + pV$, объясните, почему энтальпия является функцией состояния.

13. Для какого процесса верна трактовка понятия “энтальпия” как “теплосодержание”? Почему?
14. Можно ли вычислить абсолютное значение энтальпии? Подтвердите свою точку зрения математически.
15. Дайте определение теплоемкости.
16. Как связать между собой C_V и C_P для идеального газа?
17. Какова зависимость теплоемкости от температуры для идеального и реального газов?
18. Что называется работой?
19. Произведением каких факторов определяется работа в общем случае?
20. Какой процесс называется равновесным (обратимым)? Приведите примеры обратимых процессов.
21. Какой процесс называется неравновесным. Приведите примеры.
22. К каким процессам (равновесным или неравновесным) относятся реальные процессы, протекающие в природе.
23. Работа какого процесса равновесного или неравновесного больше и почему?

Термохимия

1. Сформулируйте закон Гесса.
2. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
3. В каких случаях теплота реакции становится функцией состояния? Почему?
5. Чем различаются термохимический и термодинамический способы записи теплот химической реакции?
6. Вспомните, как математически связаны между собой тепловые эффекты реакций, определенные при постоянном давлении (Q_p) и при постоянном объеме (Q_V).
7. Что называется теплотой сгорания? Как, зная теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакций, вычислить тепловой эффект реакций?
8. Что называется теплотой образования? Как, используя теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции, рассчитать тепловой эффект реакции в стандартных условиях?
9. Что называется теплоемкостью системы?
10. Что называется истинной, изохорной, изобарной теплоемкостью?

11. Запишите формулы Кирхгофа для изобарного и изохорного процессов и решения уравнения Кирхгофа для II и III приближения. Чем отличаются II и III приближения? Для каких температурных интервалов используется каждое из приближений и почему?

Примеры решения задач



Задача 1. Определите температуру и работу при адиабатном сжатии $0,01 \text{ м}^3 \text{ N}_2$ до $0,1$ его первоначального объема, если $t_{\text{нач}} = 26,8^\circ\text{C}$; $P_{\text{нач}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Решение .

1. Процесс адиабатный, поэтому для вычисления T_2 воспользуемся уравнением адиабаты

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma}, \quad \text{отсюда} \quad T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma}.$$

$$2. \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

Если примем, что газ идеальный, то для двухатомного идеального газа

$$C_v = \frac{5}{2} R, \quad C_p = R + \frac{5}{2} R = \frac{7}{2} R, \quad \text{тогда} \quad \gamma = \frac{7}{2} : \frac{5}{2} = \frac{7}{5}.$$

3. Преобразуем температуру по шкале Цельсия в температуру по абсолютной шкале $T = t + 273$.

$$T_2 = \left(\frac{0,1 V_1}{V_1} \right)^{1-\frac{7}{5}} \cdot (t + 273) = 0,1^{-0,4} \cdot 299,8 = 750,3 \text{ К}.$$

4. Для расчета работы сжатия используем формулу для адиабатного процесса

$$A = - n C_v (T_2 - T_1).$$

5. Количество моль газа выразим из уравнения начального состояния идеального газа

$$P_1 V_1 = n R T_1 \rightarrow n = (P_1 V_1) / (R T_1).$$

6. С учетом того, что $C_v = \frac{5}{2} R$, имеем

$$A = -\frac{5}{2} \cdot \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} (T_2 - T_1) = -3.7 \text{ кДж.}$$

Вычисленная работа со знаком “-”, так как в термодинамике работа, производимая над системой, отрицательна.

Задача 2. По графику (рис. 8) для 1 моль одноатомного газа ($C_V = 12,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $C_P = 20,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$) рассчитайте A , Q , ΔU , ΔH каждой стадии и всего процесса.

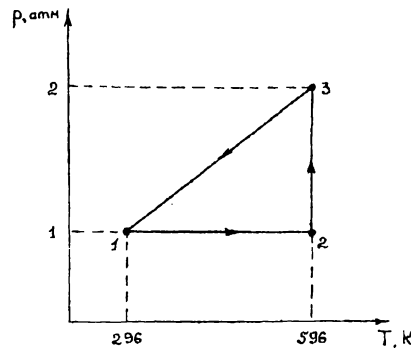


Рис. 8. Схема циклического процесса для 1 моль идеального газа

Решение.

1 → 2 - изобарный процесс ($P = \text{const}$):

$$A = n R (T_2 - T_1), \quad A = 1 \cdot 8,31 \cdot (596 - 296) = 2493 \text{ Дж};$$

$$\Delta H = n C_P (T_2 - T_1), \quad \Delta H = 1 \cdot 20,8 \cdot (596 - 296) = 6240 \text{ Дж};$$

$$Q = \Delta H, \quad Q = 6240 \text{ Дж};$$

$$\Delta U = Q - A, \quad \Delta U = 6240 - 2493 = 3747 \text{ Дж}.$$

2 → 3 - изотермический процесс ($T = \text{const}$):

$$A = n R T \ln(P_2 / P_3), \quad A = 1 \cdot 8,31 \cdot 596 \cdot \ln 0,5 = -3433 \text{ Дж};$$

$$Q = A, \quad Q = -3433 \text{ Дж};$$

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0.$$

3 → 1 - прямая с определенным углом наклона, то есть $P / T = \text{const}$:

Из уравнения состояния идеального газа

$$P_1 V_1 = n R T_1, \quad P_3 V_3 = n R T_3,$$

$$P_1 / T_1 = n R / V_1, \quad P_3 / T_3 = n R / V_3$$

Так как $P_1 / T_1 = P_3 / T_3$, то $n R / V_1 = n R / V_3$, то есть $V_1 = V_3$ - процесс изохорный, значит, $A = 0$,

$$\Delta U = n C_v (T_1 - T_3) \quad , \quad \Delta U = 1 \cdot 12,5 (296 - 596) = -3750 \text{ Дж} ,$$

$$Q = \Delta U , \quad Q = - 3750 \text{ Дж} .$$

Для всего процесса :

$$A = 2493 - 3433 = - 940 \text{ Дж} ;$$

$$Q = 6240 - 3433 - 3750 = - 943 \text{ Дж} ;$$

$$\Delta U = 3747 - 3750 = -3 \text{ Дж} .$$

Проверим, выполняется ли I закон термодинамики:

$$Q = A + \Delta U = -940 \text{ Дж} - 3 \text{ Дж} = -943 \text{ Дж} - \text{верно} .$$

Задача 3. $\bar{Q}_{v(\text{сгор})} C_7H_{16} = 1148,9 \text{ ккал/моль}$. Найдите \bar{Q}_p при $t = 25^\circ \text{C}$ для реакции $C_7H_{16(\text{ж})} + 11 O_{2(\text{г})} = 7 CO_{2(\text{г})} + 8 H_2O_{(\text{ж})}$ ($R = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{K}$) ,

Решение.

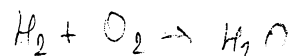
$Q_p = Q_v + \Delta n RT$, или в термохимической системе записи, $-\bar{Q}_p = -\bar{Q}_v + \Delta n RT$, где Δn - изменение числа молей в ходе реакции (учитываем только газообразные вещества) .

$$\Delta n = \sum n_{i \text{ кон}} - \sum n_{i \text{ нач}} = 7 - 11 = - 4 ;$$

$$Q_p = -10^3 \cdot 1148,9 - 4 \cdot 1,987 \cdot 298 = - 1151,27 \text{ ккал/моль} ;$$

$$\bar{Q}_p = 1151,27 \text{ ккал/моль} .$$

Задача 4. Определите $\Delta H_{\text{сгор}} H_2$ при 125°C , если при 25°C



$$\Delta H = -115,6 \text{ ккал} = -115,6 \cdot 10^3 \text{ кал}$$

$$C_p^{H_2} = 7,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{K} ;$$

$$C_p^{H_2O} = 8,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{K} ;$$

$$C_p^{O_2} = 7,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{K} .$$

Решение. Так как разница температур 100°C , для решения задачи можно воспользоваться II приближением уравнения Кирхгофа, показывающего зависимость теплового эффекта реакции от температуры: $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$.

Для реакции $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$

$$\Delta C_p = C_p^{H_2O} - C_p^{H_2} - \frac{1}{2} C_p^{O_2} = 8 - 7 - 3,5 = - 2,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{K} ;$$

$$\Delta H_{398} = \Delta H_{298} + \Delta C_p (398 - 298) = -115,6 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 100 = -115,850 \text{ кал}.$$

Задача 5. Тепловой эффект реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ при 18°C равен 284,9 кДж/моль. Найдите тепловой эффект этой реакции при 2000 К, если зависимости теплоемкости от температуры выражаются следующими уравнениями:

$$C_V^{CO_2} = (5,106 + 0,0071 \cdot T - 0,00000186 \cdot T^2) \cdot 4,19;$$

$$C_V^{CO, O_2} = (4,515 + 0,001 \cdot T) \cdot 4,19.$$

Решение. По III приближению решения уравнения Кирхгофа

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + (\Delta b/2) \cdot (T_2^2 - T_1^2) + (\Delta c/3) \cdot (T_2^3 - T_1^3) + \dots$$

$$\text{Для } CO_2: \quad a = 5,106 \cdot 4,19; \quad b = 0,0071 \cdot 4,19; \quad c = 0,00000186 \cdot 4,19.$$

$$\text{Для } CO, O_2: \quad a = 4,515 \cdot 4,19; \quad b = 0,001 \cdot 4,19; \quad c = 0.$$

Отсюда:

$$\Delta a = \sum a_{\text{кон}} - \sum a_{\text{нач}} = (2 \cdot 5,106 - 3 \cdot 4,515) \cdot 4,19 = -13,965;$$

$$\Delta b = \sum b_{\text{кон}} - \sum b_{\text{нач}} = (2 \cdot 0,0071 - 3 \cdot 0,001) \cdot 4,19 = 0,047;$$

$$\Delta c = \sum c_{\text{кон}} - \sum c_{\text{нач}} = -(2 \cdot 1,86 \cdot 4,19 \cdot 10^{-6}) = -15,6 \cdot 10^{-6}.$$

$$C_v + R = C_p.$$

$$\text{Для } C_p: \Delta a = -13,965 + 8,31 = -5,655; \quad \Delta b = 0,047; \quad \Delta c = -15,6 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta H_{T_2} = 284,9 \cdot 10^3 - 5,655 \cdot (2000 - 291) + 0,047/2 \cdot (2000^2 - 291^2) - 15,6 \cdot 10^{-6}/3 \cdot (2000^3 - 291^3) = 325,78 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 325,78 \text{ кДж/моль}.$$

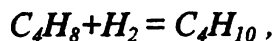
Задачи для самостоятельного решения



- Газ, расширяясь от $V_1 = 0,01 \text{ м}^3$ до $V_2 = 0,016 \text{ м}^3$ при $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, поглощает количество теплоты $Q = 126 \text{ Дж}$. Определите, как изменяется внутренняя энергия газа ($\Delta U = -481,8 \text{ Дж}$).

2. Определите количество теплоты, необходимое для нагревания при постоянном объеме кислорода массой 25 г при $t=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ от $P_1=1,013\cdot 10^5\text{ Па}$ до $P_2=5,065\cdot 10^5\text{ Па}$, ($Q=4,045\text{ кДж}$).
3. 6 г водорода, взятого при $P=1,013\cdot 10^5\text{ Па}$, нагревают при постоянном объеме $V=67,2\cdot 10^{-3}\text{ м}^3$ с таким расчетом, чтобы внутренняя энергия этого газа возросла на 8,650 Дж. Каким окажется конечное давление этого газа?
4. При температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $1,013\cdot 10^5\text{ Па}$ в сосуде находится 1 кг азота. Определите A , Q , ΔU при изобарном расширении газа до трехкратного объема ($A=176,9\text{ кДж}$, $Q=600,397\text{ кДж}$, $\Delta U=423,497\text{ кДж}$).
5. Определите температуру и работу при адиабатном сжатии $0,01\text{ м}^3\text{ N}_2$ до 0,1 его первоначального объема, если $T_{\text{нач}}=26,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{нач}}=1,013\cdot 10^5\text{ Па}$ ($T=750,3\text{ К}$, $A=-3,7\text{ кДж}$).
6. В резервуаре емкостью $V=0,05\text{ м}^3$ при $T=283\text{ К}$ и $P=5,065\cdot 10^5\text{ Па}$ содержится азот. Определите температуру и Q_{max} , которые можно сообщить этому газу, если стенки резервуара выдерживают давление $P=20,26\cdot 10^5\text{ Па}$ ($T=1132\text{ К}$, $Q=190\text{ кДж}$).
7. В цилиндре при $t=18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=1,013\cdot 10^5\text{ Па}$ находится гремучая смесь; при изменении объема от $V_1=3,77\cdot 10^{-4}\text{ м}^3$ до $V_2=0,302\cdot 10^{-4}\text{ м}^3$ произошел взрыв. Определите T и P в момент взрыва, если сжатие происходит без обмена теплоты (адиабатически) ($T_2=800\text{ К}$, $P_2=34,7\cdot 10^5\text{ Па}$).
8. Двуокись углерода массой 100 г находится при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=1,013\cdot 10^5\text{ Па}$. Определите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии:
 - а) при изотермическом расширении до $V=0,2\text{ м}^3$ ($\Delta U=0$, $A=7,15\text{ кДж}$, $Q=7,15\text{ кДж}$);
 - б) при изобарном расширении до $V=0,2\text{ м}^3$ ($\Delta U=0,45\text{ кДж}$, $\Delta H=0,6\text{ кДж}$, $Q_p=0,6\text{ кДж}$, $A=0,15\text{ кДж}$);
 - в) при изохорном нагревании до $P=2,026\cdot 10^5\text{ Па}$ ($\Delta U=15,5\text{ кДж}$, $Q_v=15,5\text{ кДж}$, $A=0$);

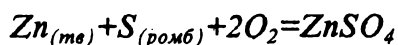
- г) при адиабатном сжатии до $P = 2,026 \cdot 10^5$ Па ($\Delta U = 2,9$ кДж, $Q = 0$, $A = -2,9$ кДж).
9. Смесь H_2 массой 120 г и N_2 массой 1400 г расширяется при постоянной температуре $T = 298$ К, при этом ее давление изменяется от $1,013 \cdot 10^6$ Па до $1,013 \cdot 10^5$ Па. Определите работу изотермического процесса ($A = 627$ кДж).
10. Смесь углекислого газа массой 11 г и водорода массой 1 г нагревают от $T_1 = 275$ К до $T_2 = 400$ К при постоянном давлении. Учитывая, что $C_p^{H_2} = \frac{5}{2} R$, $C_p^{CO_2} = \frac{7}{2} R$ найдите A , Q , ΔU , ΔH процесса ($Q = \Delta H = 2,2$ кДж, $A = 0,779$ кДж, $\Delta U = 1,42$ кДж).
11. Рассчитайте изменение внутренней энергии и энтальпии при нагревании 12 г He от 250 К до 400 К, приняв $C_v = \frac{3}{2} R$.
12. Найдите тепловой эффект реакции $CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} = CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$, если тепловые эффекты следующих реакций равны
1. $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{(ж)}$ $\Delta H_1 = -212,79$;
 2. $CH_3Cl + \frac{3}{2} O_2 = CO_2 + H_2O_{(ж)} + HCl$ $\Delta H_2 = -164,0$;
 3. $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(ж)}$ $\Delta H_3 = -68,317$;
 4. $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = HCl$ $\Delta H_4 = -22,06$.
13. Считая теплоту образования едкого натра 101,96, теплоты растворения NaOH и Na_2O в очень большом количестве воды соответственно -10,141 и -56,3 ккал/моль, найдите теплоту образования Na_2O , если теплота образования $H_2O = -68,317$ ккал/моль. Результат расчета сравните с табличным значением $\Delta H = -99,45$.
14. Найдите на основании следующих данных теплоту образования и теплоту сгорания этилена:
1. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ $\Delta H_1 = -32,732$;
 2. $C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 = 2CO_2 + 3H_2O_{(ж)}$ $\Delta H_2 = -372,81$;
 3. $C + O_2 = CO_2$ $\Delta H_3 = -94,052$;
 4. $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(ж)}$ $\Delta H_4 = -68,317$.
15. Теплоты сгорания бутена-1 и п-бутана соответственно равны -649,66 и -687,94 ккал/моль. Найдите теплоту реакции
- $$4C + 4H_2 = C_4H_8;$$
- $$4C + 5H_2 = C_4H_{10};$$



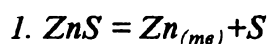
если теплоты образования CO_2 и H_2O соответственно равны -94,052 и -68,317 ккал/моль.

16. Найдите тепловой эффект реакции $C_2H_4 + H_2O_{(z)} = C_2H_5OH_{(z)}$ если теплоты образования C_2H_4 , $H_2O_{(z)}$ и $C_2H_5OH_{(z)}$ соответственно равны 12,496; -27,798 и -56,51 ккал/моль.

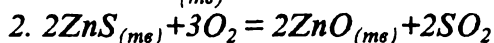
17. На основании приведенных ниже данных найти теплоту образования $ZnSO_4$ из простых веществ:



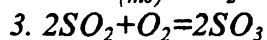
$$\Delta H_x = ?$$



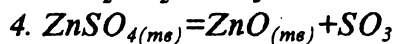
$$\Delta H = 44,0 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H = -221,9 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H = -46,9 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H = 55,1 \text{ ккал/моль}.$$

$$(\Delta H_x = 233,5 \text{ ккал/моль})$$

18. Определите Q_v реакции $CaCO_3 = CaO + CO_2$ при 900 °С, если $Q_p = 42,56$ ккал/моль?

$$(Q_v = 40,23 \text{ ккал/моль})$$

Второй закон термодинамики

Память человека есть лист чистой бумаги –
иногда запишется хорошо, а иногда дурно.
Козьма Прутков. Афоризмы

Цикл Карно. Теоремы Карно



В машинах, производящих работу за счет теплоты (*тепловые машины*), определенное количество какого-либо вещества (или смеси) циклически совершает последовательность процессов, возвращаясь периодически в исходное состояние. Такое вещество (или смесь) называют *рабочим телом* тепловой машины.

Тепловая машина превращает теплоту в работу.

Простейшим из циклов является *цикл КАРНО*. Предположим, что в некоторой идеализированной тепловой машине (без трения) рабочим телом служит идеальный газ. Изменением состояния этого газа и поглощением теплоты от некоторого нагревателя (или теплоотдатчика) и осуществляется работа машины.

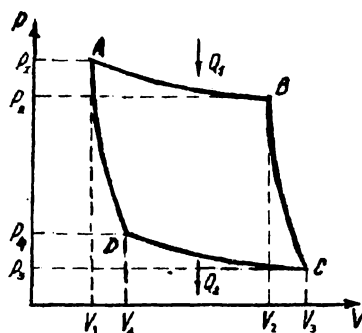


Рис. 9. Цикл Карно

Цикл Карно - это обратимый круговой процесс, состоящий из следующих четырех последовательно проходящих стадий:

1. изотермное расширение газа (AB) ;
2. адиабатное расширение газа (BC) ;
3. изотермное сжатие газа (CD) ;
4. адиабатное сжатие газа (DA) .

Все эти процессы обратимы, в конце цикла газ снова приходит в прежнее состояние. Наша идеальная тепловая машина работает без трения и не теряет теплоты за счет теплового излучения. Рабочее тело - 1 моль идеального газа. Начальное его состояние - точка $A (P_1, T_1, V_1)$.

Изотермное расширение газа

осуществляется в результате соприкосновения газа с теплоотдатчиком (нагревателем), температура которого тоже T_1 . Газ расширяется до V_2 при T_1 . (Полагаем, что масса теплоотдатчика настолько велика, что его температура во время процесса практически не изменяется.)

Мы знаем, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, а она остается постоянной, то есть газ производит работу на участке AB только за счет поглощения теплоты Q_1 , поэтому в соответствии с уравнением изотермического расширения

$$A_1 = Q_1 = R T_1 \ln(V_2 / V_1).$$

Адиабатное расширение газа

произведем следующим образом: изолируем газ от теплообмена с окружающей средой и дадим ему возможность очень медленно обратимо расширяться. При этом работа A_2 , производимая на участке BC , происходит полностью за счет уменьшения внутренней энергии, то есть понижения температуры T (от T_1 до T_2). Объем газа при этом изменится и станет равным V_3 .

Согласно формуле для работы адиабатического процесса

$$A_2 = - \int_{T_1}^{T_2} dU = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = -C_V (T_2 - T_1), \quad A_2 = C_V (T_1 - T_2).$$

Изотермное сжатие газа

проводится при соприкосновении газа с теплоприемником (холодильником), температура которого равна точно T_2 . Сжимаем газ при этой температуре до объема V_4 (этот объем должен быть таким, чтобы при следующем адиабатическом сжатии газ достиг температуры T_1). При изотермическом сжатии газа его внутренняя энергия не

изменяется. Вся работа, затраченная на сжатие, переходит в теплоту Q_2 , поглощаемую теплоприемником, то есть передаваемую холодильнику, и поэтому получаем

$$-Q_2 = A_3 = R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

Этот процесс происходит на отрезке CD .

Адиабатное сжатие газа

проводится при теплоизоляции газа от окружающей среды. Сжимаем газ до исходного объема V_1 . При этом газ имеет температуру T_1 и давление P_1 , а внутренняя энергия газа возрастает на величину, равную затраченной работе при сжатии, то есть

$$A_4 = - \int_{T_2}^{T_1} dU = -C_v(T_1 - T_2) = C_v(T_2 - T_1).$$

Этот процесс представлен участком адиабаты DA .

Суммируем работы всех 4 стадий цикла. Поскольку процесс круговой, то внутренняя энергия газа в конечном счете не изменилась: работа произведена газом за счет теплоты Q_1 , поглощенной системой от нагревателя с температурой T_1 . Однако только часть этой теплоты превращена в работу. Другая часть теплоты (Q_2) передана газом внешней среде (теплоприемнику, холодильнику с температурой T_2).

Таким образом, суммарная работа, произведенная системой, равна алгебраической сумме теплот, поглощенных газом в ходе цикла:

$$\sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = Q_1 - Q_2.$$

Учитывая, что адиабатные работы A_2 и A_4 равны между собой и противоположны по знаку, получим

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3 = R T \ln (V_2/V_1) + R T \ln (V_4/V_3).$$

В курсе физики доказывается, что для подобных процессов

$$V_2/V_1 = V_3/V_4,$$

$$dQ = 0,$$

$$C_v dT + P dV = 0,$$

$$dU = -dA,$$

$$P = R T / V,$$

$$dU + dA = 0 ;$$

$$C_v dT + (R T / V) dV = 0:$$

$$\int C_V dT + RT \int \frac{dV}{V} = 0, \quad C_V \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} = 0, \quad C_V \ln T + R \ln V = \text{const};$$

$$R = C_P - C_V, \quad \frac{C_V}{C_V} \ln T + \frac{C_P - C_V}{C_V} \ln V = \frac{\text{const}}{C_V}.$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (\text{уравнение Пуассона})$$

$$\frac{V_2^{\gamma-1} T_1 = V_3^{\gamma-1} T_2}{V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2}, \quad V_2/V_1 = V_3/V_4.$$

С учетом этого из уравнения

$$Q_1 - Q_2 = R T_1 \ln (V_2/V_1) + R T_2 \ln (V_4/V_3)$$

получаем

$$R T_1 \ln (V_2/V_1) - R T_2 \ln (V_2/V_1) = R (T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1)$$

$$Q_1 - Q_2 = R (T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1).$$

Учитывая, что $Q_1 = R T_1 \ln (V_2/V_1)$, уравнение преобразуем, деля его левую часть на Q_1 , а правую - на равную Q_1 величину $R T_1 \ln (V_2/V_1)$. При этом получим:

$$(Q_1 - Q_2) / Q_1 = (T_1 - T_2) / T_1.$$

Разность $Q_1 - Q_2 = A$ представляет собой ту часть полученной теплоты, которая превратилась в работу. Отношение же количества теплоты, превращенного тепловой машиной в работу, к количеству общей подведенной от нагревателя теплоты, является КПД машины или цикла.

$$\text{КПД} = \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

I теорема Карно

В это выражение не входит что-либо характеризующее рабочее тело машины.

КПД идеальной тепловой машины - цикла Карно не зависит от рабочего тела, а только от разности температур нагревателя и холодильника.

При $T_2 = T_1$ $\eta = 0$, то есть получение работы в тепловой машине при равенстве температур нагревателя и холодильника невозможно. Наиболее эффективна тепло-

вая машина при $T_2 = 0$, тогда $\eta = 1$. Это возможно только теоретически, т. к. практически невозможно осуществить холодильник с $T = 0 \text{ K}$.

Из рассмотрения цикла Карно следует, что даже для идеальной тепловой машины существует предел превращения теплоты в работу, определяемый¹ следующим КПД:

$$\eta = (T_1 - T_2) / T_1.$$

Согласно этому выражению, теплота тем в большей мере может быть превращена в работу, чем больше разность температур нагревателя и холодильника.

Напомним, ранее мы отмечали, что работа и теплота не являются функциями состояния системы, а зависят от пути процесса, даже если он и равновесный. Это иллюстрирует и цикл Карно. Так, при переходе системы из точки $A (P_1, V_1, T_1)$ в точку $C (P_3, V_3, T_3)$ работа по пути ABC не равна работе по пути ADC . Их разность равна площади цикла. Очевидно, что не равны и теплоты Q_1 и Q_2 , получаемые системой при изменении ее состояния по путям ABC и ADC .

II теорема Карно

КПД тепловой машины, работающей необратимо, меньше, чем КПД машины, работающей по тому же циклу Карно (то есть при тех же T_1 и T_2), но обратимо.

Логически это можно связать с тем, что необратимость в тепловых машинах может быть следствием того, что часть работы из-за трения в узлах машины превращается в теплоту, что и уменьшает долю Q , превращаемой в работу, то есть КПД:

$$\eta = (Q_1 - Q_2) / Q_1, \quad |Q_2|_{обр} < |Q_2|_{необр} \quad \eta_{необр} < \eta_{обр}$$

Кроме того, максимальная работа расширения может быть получена только в обратимом процессе. Если между теми же P и V процесс будет идти необратимо, то и работы будет получено меньше, то есть КПД будет ниже.

Математически II теорему Карно о том, что КПД необратимо работающей машины меньше КПД машины, работающей обратимо, можно записать так:

$$\eta_{обр} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \eta_{необр}$$

В общем виде: $\frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, или $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$A_{обр} = (Q_1 - Q_2)_{обр}, \quad Q_{1обр} = Q_{1необр},$$

$$A_{необр} = (Q_1 - Q_2)_{необр},$$

$$A_{обр} = A_{\max} > A_{необр},$$

$$(Q_1 - Q_{2обр}) > (Q_1 - Q_{2необр}); \quad -Q_{2обр} > -Q_{2необр},$$

$$Q_{2обр} < Q_{2необр},$$

$$\eta_{обр} = \frac{Q_1 - Q_{2обр}}{Q_1}, \quad \eta_{необр} = \frac{Q_1 - Q_{2необр}}{Q_1},$$

$$\eta_{обр} - \eta_{необр} = \frac{Q_1 - Q_{2обр}}{Q_1} - \frac{Q_1 - Q_{2необр}}{Q_1} = \frac{A_{\max} - A_{необр}}{Q_1};$$

$$Q_1 > 0, \quad A_{\max} - A_{необр} > 0, \quad \eta_{обр} - \eta_{необр} > 0,$$

$$\eta_{обр} > \eta_{необр} \quad \text{или} \quad \eta_{обр} - \eta_{необр} = (Q_{2необр} - Q_{2обр}) / Q_1 > 0, \quad \text{так}$$

как

$$Q_{2необр} > Q_{2обр}, \quad Q_1 > 0, \quad \text{значит,} \quad \eta_{обр} > \eta_{необр}.$$

Лемма

Полученные выводы основаны на рассмотрении цикла Карно. Однако они являются общими, независимо от вида циклического процесса. Это связано с тем, что *любой цикл тепловой машины можно заменить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно, ограниченных бесконечно малыми отрезками изотерм и конечными отрезками адиабат (это является леммой)*.

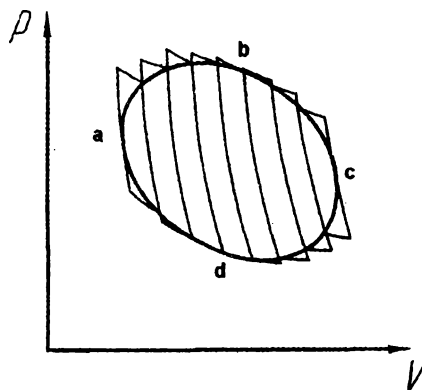


Рис. 10. Произвольный цикл

Рассмотрим какой-либо произвольный цикл. Разобьем этот произвольный цикл бесконечно большим количеством адиабат, а через бесконечно малые отрезки цикла между адиабатами проведем изотермы. Получим бесконечно большое число бесконечно малых циклов Карно. Площадь каждого из этих бесконечно малых циклов Карно отличается от площади элементарной части большого (произвольного) цикла (ограниченного проведенными адиабатами) на бесконечно малую величину, которая является величиной второго порядка по отношению к площади элементарной части цикла. Это дает основание считать, что площадь всего цикла $abcd$ равна сумме площадей всех бесконечно малых циклов Карно. Иначе говоря, мы заменили произвольный цикл совокупностью циклов Карно. Отсюда следует вывод, что *теплота и работа произвольного цикла равна сумме теплот и сумме работ (соответственно) бесконечно малых циклов Карно.*

III теорема Карно

Средний КПД произвольного цикла меньше КПД цикла Карно, протекающего между двумя крайними температурами того же цикла, то есть $\eta_{abcd} < \eta_{ABCD}$. Разделим цикл $abcd$ на бесконечно малые циклы Карно. Эти циклы Карно будут протекать между температурами T_1' и T_2' . При этом

$$T_1' = T_1 - \Delta T_1 \quad T_2' = T_2 + \Delta T_2,$$

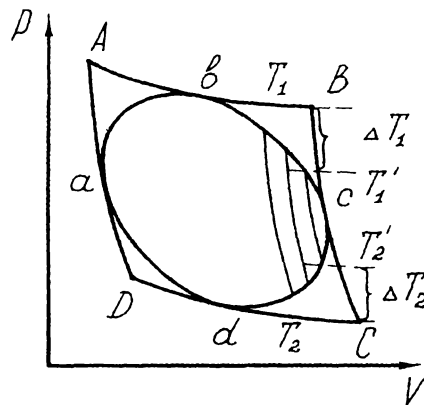


Рис. 11. Цикл Карно и вписанный в него произвольный цикл

то есть наивысшая температура i -го элементарного цикла Карно T_1' на величину ΔT_1 меньше, чем наивысшая температура цикла Карно. T_2' выше на ΔT_2 , чем наименьшая температура T_2 большого цикла Карно. Соответственно T_1' ниже T_1 , а T_2'

выше, чем T_2 , где T_1 и T_2 - температуры, между которыми протекает цикл Карно (большой $ABCD$) (ΔT_1 и ΔT_2 больше нуля).

КПД элементарного цикла Карно

$$\eta_i = \frac{T_1' - T_2'}{T_1'} = \frac{T_1 - \Delta T_1 - T_2 - \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} = \frac{T_1 - \Delta T_1}{T_1 - \Delta T_1} - \frac{T_2}{T_1 - \Delta T_1} - \frac{\Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{\Delta T_2}{T_1} = 1 - \left(\frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1} \right)$$

$$T_1 \gg \Delta T_1.$$

КПД для цикла Карно $ABCD$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

$$\eta_i - \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{\Delta T_2}{T_1} - 1 + \frac{T_2}{T_1} = -\frac{\Delta T_2}{T_1},$$

$$\Delta T_2 > 0, \quad -\Delta T_2 < 0, \quad \eta_i - \eta < 0, \quad \eta_i < \eta.$$

Средний КПД произвольного цикла $\eta_{cp} = (\sum \eta_i) / i$.

Очевидно, что $\eta_{cp} < \eta$. III теорему Карно можно вывести несколько иначе:

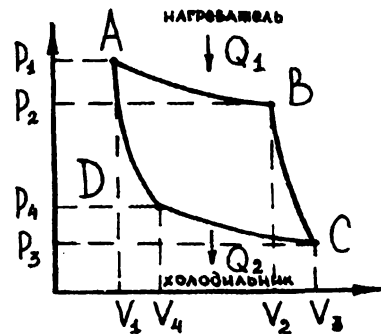
$$\begin{aligned} \eta - \eta_i &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} - \frac{T_1 - \Delta T_1 - T_2 - \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} - 1 + \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} = \left| \Delta T_1 \ll T_1, \text{ т.е. } T_1 - \Delta T_1 \approx T_1 \right| = \\ &= -\frac{T_2}{T_1} + \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} = \frac{\Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1}; \end{aligned}$$

$$\Delta T_2 > 0, \quad T_1 - \Delta T_1 > 0;$$

$$\frac{\Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} > 0, \quad \text{то есть } \eta - \eta_i > 0, \quad \eta_i < \eta.$$

Блок-схема „Цикл Карно”

Цикл Карно:



AB - изотермическое расширение газа

$$A_1 = RT_1 \ln V_2/V_1$$

BC - адиабатическое расширение газа

$$A_2 = C_v (T_1 - T_2)$$

CD - изотермическое сжатие газа

$$A_3 = RT_2 \ln V_4/V_3$$

DA - адиабатическое сжатие газа

$$A_4 = C_v (T_2 - T_1)$$

I теорема Карно:

КПД тепловой машины цикла Карно не зависит от рабочего тела, а только от разности температур нагревателя и холодильника.

II теорема Карно:

КПД тепловой машины, работающей необратимо, всегда меньше, чем КПД машины, работающей обратимо по тому же циклу Карно.

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}$$

Лемма цикла Карно:

Любой цикл тепловой машины можно заменить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно, ограниченных бесконечно малыми отрезками изотерм и конечными отрезками адиабат.

III теорема Карно:

Средний КПД произвольного цикла меньше КПД цикла Карно, протекающего между двумя крайними температурами того же цикла.

$$\eta_{\text{ABCD}} > \eta_i$$

Тепловая машина -

машина, производящая работу за счёт теплоты.

Рабочее тело тепловой машины -

определённое количество какого-либо вещества, циклически совершающее последовательность процессов и периодически возвращающееся в исходное состояние.

Коэффициент полезного действия тепловой

машины -

отношение количества теплоты, превратившегося в работу, к количеству теплоты, полученному рабочим телом от нагревателя,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

О процессах, протекающих в природе

Все многообразие процессов, протекающих в природе, технике, можно условно разделить на 3 группы:

1. Процессы, требующие для своего завершения затраты работы извне в количестве, пропорциональном изменению, наступившему в ходе процесса (подъем тела на высоту, процесс электролиза воды, увеличение степени дисперсности твердого тела - измельчение и т. д.). Эти процессы не протекают самопроизвольно.
2. Процессы, не требующие для своего течения затраты работы извне, но в результате которых не может быть получена работа против внешних сил (движение шара по строго горизонтальной плоскости, качание маятника без трения).
3. Самопроизвольные процессы, протекающие без затраты энергии извне, в результате которых может быть получена работа против внешних сил в количестве, пропорциональном происшедшему изменению (падение груза и практически все химические самопроизвольные реакции: нейтрализация, горение, взрыв веществ, коррозия).

Некоторые из этих процессов не требуют первоначального толчка, возбуждения, как, например, горение. Но затрачиваемая на это работа весьма мала по сравнению с той, что может быть получена в результате процесса.

Вспомним основное положение I закона термодинамики: в изолированной системе содержится постоянное количество внутренней энергии, причем если к системе подводится извне теплота, то часть ее идет на приращение внутренней энергии, а часть на совершение работы против внешних сил:

$$\delta Q = dU + \delta A .$$

Однако из I закона термодинамики нет возможности сделать вывод о принципиальной возможности данного процесса, направлении его протекания.

В то же время известно, что реальные процессы протекают в определенном направлении. Чаще всего заставить процесс изменить направление нельзя иначе, как путем изменения условий его протекания. Это характерно для всех химических реакций. В связи с этим для всей науки в целом, а для химии в частности, является очень важным предвидение направления процесса.

Реальные процессы, протекающие в природе, являются неравновесными процессами.

Неравновесные процессы: непосредственный переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, превращение механической работы в теплоту при трении, образование газовой смеси из 2 разнородных газов, химическая реакция (горение углерода, водорода, углеводорода, взрыв взрывоопасных веществ, растворение металлов в кислоте и т. д.) - протекают часто с настолько высокой конечной скоростью, что ее трудно измерить. В ходе процесса система, которая была неравновесной, начинает все более приближаться к равновесию.

Напомним, что равновесным состоянием называется такое состояние системы, которое характеризуется не изменяющимися самопроизвольно во времени и одинаковыми во всех точках объема отдельных фаз параметрами состояния (и свойствами) этой системы. В равновесии отдельные свойства системы могут равномерно или закономерно изменяться от точки к точке фазы (например, потенциал в электрическом поле).

Состояния, характеризуемые неравновесными и изменяющимися во времени свойствами, называются неравновесными. С наступлением равновесия в ходе процесса (например, при сравнении температур двух тел, состоящих в теплообмене, образование равномерной смеси двух газов, окончание химической реакции) процесс заканчивается.

Легко понять, что все неравновесные процессы протекают в сторону равновесия и достигают его самопроизвольно, то есть когда на систему не действуют внешние силы.

Обратные по направлению процессы, то есть те процессы, которые будут удалять систему от равновесия (разделение газовой смеси на исходные компоненты,

получение из продукта реакции начальных веществ, переход теплоты от тела менее нагретого к более нагретому и т. д.), сами по себе, самопроизвольно осуществляться не могут.

Приведенные примеры процессов, которые протекают самопроизвольно, очень распространены. Их называют самопроизвольными, или положительными.

Процессы, которые протекают только под воздействием извне и не могут протекать без него, т. е. процессы, удаляющие систему от равновесия, называются несамопроизвольными, или отрицательными.

Изолированные системы, которые не испытывают внешних воздействий, могут содержать только самопроизвольные процессы. После их окончания, то есть достижения равновесия, в данных условиях в изолированной системе уже не возможны никакие процессы (в макросмысле). Следует учесть, что рассматриваемые в термодинамике процессы представляют собой изменение системы и предусматривают, что все части системы и соприкасающиеся с ними части внешней среды находятся в равновесии. Однако надо учитывать, что часто в это время во внешней среде могут идти и неравновесные процессы. Так что, несмотря на то, что в системе идет обратимый процесс, весь в целом процесс может быть и необратимым. Например, равновесный и обратимый цикл Карно. Он состоит из двух процессов: самопроизвольного перехода теплоты от нагревателя к холодильнику (Q_2) и несамопроизвольного процесса превращения определенной доли теплоты ($Q_2 - Q_1$) в работу. Рабочее тело цикла, через которое все это происходит, является рассматриваемой системой.

Несамостоятельный процесс происходит за счет самопроизвольного процесса, компенсируется им. То есть в равновесном и обратимом процессе, каким является цикл Карно, отрицательный процесс компенсируется положительным.

Вывод: при наличии возможности отнести какие-либо интересующие нас процессы к тому или иному из двух типов, не проводя на опыте испытание возможности того или другого процесса, можно предсказать направление этого процесса. Такая возможность появилась только после четкого формулирования и обоснования II закона термодинамики.

Формулировки II закона термодинамики

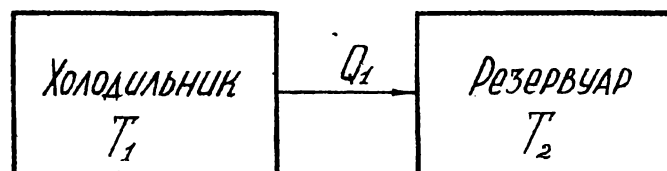
Второй закон термодинамики как постулат, обоснованный многовековой практикой человека, сформулирован разными учеными по-разному. Но большинство формулировок касаются процессов передачи теплоты от одного тела к другому. Это исторически связано с тем, что предмет общей термодинамики лежит в области изучения превращения теплоты в работу и теплопередачи.

Как уже отмечалось, наиболее часто встречаются такие самопроизвольные процессы, как передача теплоты от более нагретого тела к менее нагретому и превращение механической работы в теплоту.

Повседневная житейская, научная и техническая практика человека давно доказала самопроизвольность таких процессов и невозможность самопроизвольного протекания обратных. Хотя, например, такой обратный процесс, как переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому был бы весьма интересен человеку с точки зрения испытания неисчерпаемых запасов теплоты, например вод мирового океана.

Это позволило в 1850 г. Клаузиусу дать такую формулировку II закона термодинамики (постулат Клаузиуса):

Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому, или короче - теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплему.



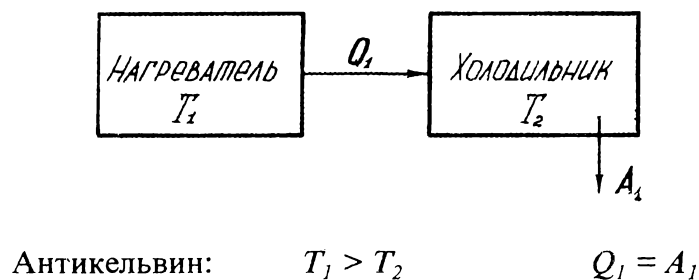
$$T_1 < T_2 . \quad \text{Антиклаузиус невозможен}$$

Обратный процесс - передача теплоты от более горячего к менее горячему телу - обычный самопроизвольный процесс обмена теплот путем теплопроводности. Этот самопроизвольный процесс не может быть обращен, то есть проведен в обратном направлении через ту же последовательность состояний, то есть нельзя построить машину "Антиклаузиус", работающую самопроизвольно. Кроме этого, если в

системе произошел процесс прямой передачи теплоты, то никаким образом невозможно осуществить такую последовательность любых процессов, в результате которой все тела, участвующие в передаче теплоты, пришли бы в исходное состояние, и не произошло бы никаких изменений в других телах. Иначе говоря, процесс передачи тепла путем теплопроводности необратим.

Другим постулатом, формулирующим II закон термодинамики, может служить следующее положение, также подтверждаемое всей многовековой практикой человека (постулат Томсона-Кельвина):

Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть превращение теплоты в работу (т.е. поглощение системой теплоты из окружающей среды и отдача эквивалентной этой теплоте работы).



Иначе говоря, самопроизвольный процесс превращения работы в теплоту (путем трения) необратим, как и процесс теплопроводности, или антикельвин невозможен.

Другая форма постулата Томсона:

Теплота наиболее холодного тела из числа участвующих в круговом процессе не может служить источником работы.

Указанные формулировки второго закона термодинамики эквивалентны друг другу, то есть каждая из них выводится одна из другой при принятии одной из них за исходную.

Эти формулировки являются постулатами, так как они не могут быть логически доказаны и выведены из каких-либо независимых положений. Доказательством их служит только то, что свойства термодинамических систем не находятся в противоречии ни со вторым законом термодинамики, ни с каким-либо из следствий, строго вытекающим из него.

Позднее постулат Клаузиуса был сформулирован иначе:

Переход теплоты от холодного тела к более тепловому не может происходить без компенсации.

Компенсация означает, что для осуществления переноса теплоты от холодного тела к горячему в циклическом процессе необходимо дополнительно затратить некоторую работу, переходящую в конечном счете в теплоту и поглощаемую нагретым телом. Так работает электрохолодильник.

Если процесс не является циклическим, то компенсация означает изменение термодинамического состояния рабочего тела. Так, например, газ может произвести работу за счет поглощения теплоты, но при этом термодинамическое состояние газа в конце будет отличаться от начального.

Отсюда и вытекает формулировка Планка-Кельвина:

Невозможно построить периодически действующую тепловую машину, вся деятельность которой сводилась бы к производству механической работы (например, поднятию груза) и соответствующему охлаждению теплового резервуара.

Все эти формулировки означают, что теплоту нельзя без компенсации превратить в работу, а работу можно полностью превратить в теплоту.

Понятие компенсации связано с делением процессов на обратимые и необратимые. Процесс обратим, если для его осуществления в обратном направлении не требуется компенсации, то есть каких-либо изменений в окружающей среде, и необратим, если требуется компенсация. Например, необратим процесс расширения газа в пустоту - для того, чтобы газ обратно сжать, нужна компенсация, т.е. затрата работы.

Поскольку в изложенных формулировках переход теплоты или ее превращение в работу рассматривается как единственный результат процесса, то, очевидно, необходимо, чтобы система, принимающая участие в теплообмене, возвращалась в результате процесса или их совокупности в первоначальное состояние. При таком циклическом процессе внутренняя энергия не изменяется.

Предположим, что постулат Томсона не верен. Тогда можно было бы осуществить такую тепловую машину, работающую циклами, рабочее тело которой периодически возвращалось бы в исходное состояние, причем эта машина давала бы

работу за счет теплоты, поглощаемой извне от тела, не более нагретого, чем сама система и все другие окружающие систему тела. В таком процессе не было бы нарушения первого закона термодинамики, который разрешает производить работу за счет теплоты.

Но для практики такой процесс был бы равноценен получению работы из ничего, так как всякая машина имела бы практически неисчерпаемый источник теплоты в окружающей среде. Так, корабль мог бы двигаться, отнимая теплоту от океанской воды и не нуждаясь в топливе. Такая машина, все действия которой сводились бы только к производству работы и охлаждению теплоисточника, называется вечным двигателем 2-го рода (перпетуум-мобиле 2-го рода).

Исходя из этого постулат Томсона формулируется в такой форме:

Перпетуум-мобиле 2-го рода невозможен,
или:

Невозможно построить такой периодически действующий двигатель, работа которого производилась бы только за счет охлаждения теплового источника без каких-нибудь изменений в окружающих телах.

Поясним смысл этих вариантов формулировки постулата Томсона. Переход теплоты в работу возможен. Он осуществляется при работе любой тепловой машины, то есть машины, производящей работу за счет теплоты, поглощаемой от какого-либо нагревателя. Однако, как мы это установили, разбирая работу идеальной тепловой машины цикла Карно, не вся теплота Q_1 , получаемая рабочим телом машины от нагревателя, превращается в работу, а лишь некоторая ее доля:

$$A = Q_1 - Q_2,$$

где Q_2 - часть теплоты, переданная рабочим телом внешней среде - холодильнику, имеющему более низкую температуру.

Таким образом, работа тепловой машины заключается не только в получении теплоты Q_1 от нагревателя и совершении работы A , но и в одновременной передаче некоторого количества теплоты Q_2 теплоприемнику с более низкой температурой.

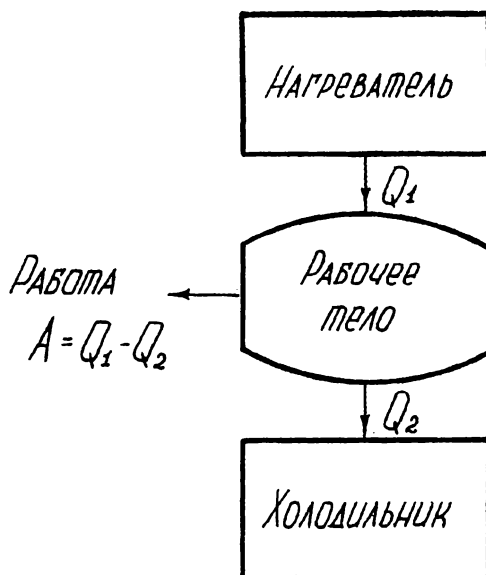


Рис. 12. Схема работы тепловой машины по циклу Карно

Еще раз подчеркнем, что если бы не было необходимости в передаче части теплоты от рабочего тела к холодильнику, то можно было бы использовать теплоту окружающей среды (воды океана). Однако необходимость иметь для этого холодильник с более низкой температурой препятствует осуществлению такой возможности.

Исходя из изложенного, можно объединить постулаты Клаузиуса и Томсона в один, согласно которому

Отрицательный процесс не может быть единственным результатом цикла.

Это наиболее широкая формулировка, но она требует дополнительного введения понятий о положительных и отрицательных процессах.

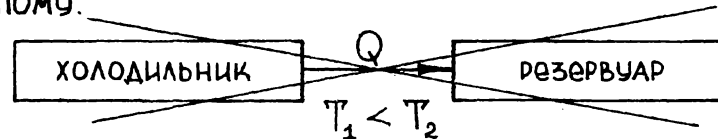
Еще раз подчеркнем, что все формулировки II закона термодинамики не выводятся логически и не доказываются на основании других положений или законов. Они являются постулатами, которые находятся в соответствии со всей практикой человека и не имеют исключений.

Интересно заметить, что в 1747 г., то есть за 100 лет до формулировки постулатов Клаузиуса и Томсона, М.В. Ломоносов высказывал мысль: “Холодное тело B , погруженное в теплое тело A , не может воспринять большую степень теплоты, чем имеет тело A ”.

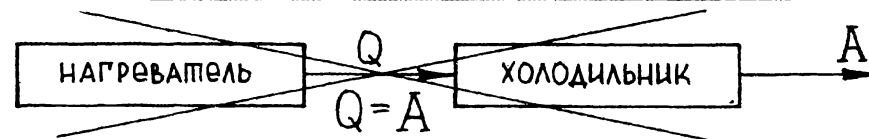
Блок-схема
 „Формулировки второго закона термодинамики”

II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

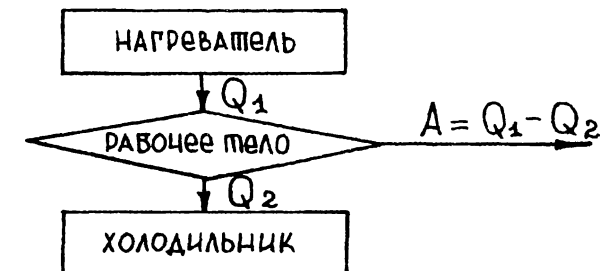
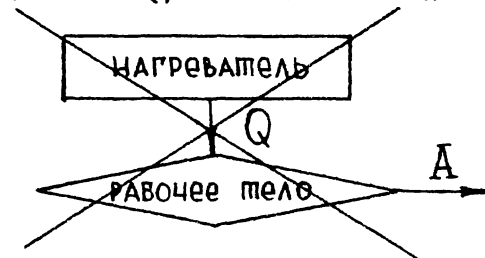
Клаузиус: Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход от менее нагретого тела к более нагретому.



Томпсон - Кельвин: Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть превращение теплоты в работу.



Планк - Кельвин: Невозможно создать периодически действующую тепловую машину, которая производила бы механическую работу только за счёт охлаждения теплоисточника.



Энтропия как критерий возможности протекания процесса

КПД обратимого цикла Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{или} \quad \frac{T_1}{Q_1} = \frac{T_2}{Q_2},$$

$$\text{или} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \text{то есть} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Отношение Q/T , то есть поглощенная системой теплота к температуре, называется приведенной теплотой. Из уравнения видно, что алгебраическая сумма приведенных теплот по обратимому циклу равна нулю. Для бесконечно малого обратимого цикла Карно

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0,$$

где $\delta Q/T$ - элементарная приведенная теплота для элементарного цикла Карно.

Мы уже установили, что любой произвольный цикл может быть заменен совокупностью бесконечно малых циклов Карно. Поэтому для любого обратимого цикла

$$\lim \sum \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad \int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Разность интегралов поглощенных ($\delta Q_1/T_1$) и выделенных ($\delta Q_2/T_2$) приведенных теплот есть алгебраическая сумма всех приведенных теплот по обратимому циклу, то есть

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Для необратимого цикла Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad \text{то есть} \quad \frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

что даст после суммирования по циклу

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

(или $1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$, $\left(\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \right) \cdot \frac{Q_1}{T_2}$, $\frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{Q_1}{T_2} > \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{Q_1}{T_2}$, $\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}$,
 $\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}$, $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$) ,

то есть интеграл приведенных теплот по контуру при необратимом цикле меньше нуля (неравенство Клаузиуса).

Интеграл по контуру $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ можно разбить на 2 интеграла :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}^{(a)} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}^{(b)} = 0 , \quad \text{или} \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}^{(a)} = - \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}^{(b)} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}^{(e)}$$

Из полученного выражения видно, что сумма приведенных теплот (или интеграл элементарных приведенных теплот) при переходе системы равновесным путем из состояния 1 в состояние 2 не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния .

Из этого можно сделать вывод, что интеграл элементарных приведенных теплот в равновесном процессе равен приросту некоторой функции состояния системы

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 .$$

А подынтегральное выражение есть дифференциал этой функции S :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = dS .$$

Записанные тождества являются математическими определениями функции состояния системы, которую называли **ЭНТРОПИЕЙ** .

Энтропия некоторой системы - это функция состояния данной системы. Изменение этой функции состояния равно сумме приведенных теплот, поглощенных системой в равновесном процессе.

Эта функция состояния - **ЭНТРОПИЯ** - является однозначной, непрерывной и конечной функцией.

Энтропия имеет ту же размерность, что и теплоемкость ($C = \delta Q / dT$, $dS = \delta Q / T$) и измеряется в энтропийных единицах $1 \text{ э. е.} = 1 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$.

Ранее мы установили, что сама элементарная теплота δQ (как и δA) не является дифференциалом функции. Из выражения $dS = \delta Q / T$ видно, что δQ после деления ее на T становится дифференциалом функции. Поэтому с точки зрения формальной математики говорят, что температура является интегрирующим делителем элементарной теплоты (или $1/T$ - интегральный множитель).

Если хотя бы один из путей перехода в цикле неравновесен, то процесс в целом неравновесен, и тогда, исходя из неравенства Клаузиуса, можно записать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{неравн}} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{равн}} < 0.$$

Это, конечно, не означает, что в результате кругового процесса, даже неравновесного, энтропия системы изменяется. Поскольку энтропия системы является функцией состояния, то независимо от пути перехода она принимает первоначальное значение в круговом процессе и ее изменение равно нулю.

Другое дело, если сумма приведенных теплот, полученных системой, меньше нуля, то есть отрицательна. Это означает, что окружающая среда в результате цикла получает от системы некоторое количество приведенной теплоты. Если цикл проводят в прямом направлении, то холодильник получает больше теплоты, чем в неравновесном цикле, и часть теплоты необратимо переходит от нагревателя к холодильнику.

Если один из процессов в цикле неравновесен, то и весь цикл неравновесен, поэтому запишем уравнение

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{неравн}} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{равн}} < 0.$$

В равновесном процессе для интеграла допускается перестановка пределов интегрирования с заменой знака на обратный, поэтому

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{неравн}} < \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{равн}}$$

В соответствии с тождеством $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{равн}} = S_2 - S_1$ вместо правой части под-
ставляем $S_2 - S_1$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{неравн}} < S_2 - S_1,$$

что эквивалентно в дифференциальной форме

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{неравн}}.$$

В общем случае получаем

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

где знак “ = ” для равновесных, а знак “ > ” для неравновесных процессов.

Если система полностью теплоизолирована от окружающей среды, то есть является адиабатной, то $\delta Q = 0$, тогда $dS \geq \delta Q / T$, получим $dS \geq 0$, или $S_2 - S_1 \geq 0$.

Из этих неравенств следует, что энтропия адиабатной системы постоянна в равновесных процессах и возрастает в неравновесных. Другими словами, равновесные адиабатные процессы являются изоэнтропийными.

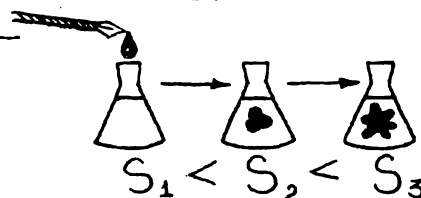
Блок-схема „Энтропия”

Функция состояния

ЭНТРОПИЯ S

1. Молекулярно-кинетический смысл —

МЕРА БЕСПОРЯДКА



2. Термодинамический смысл —

S — величина, с помощью которой при $T = \text{const}$ можно получить какое-либо количество теплоты.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}; \quad Q = T \cdot dS$$

3. dS — критерий процесса в изолированной системе —

$$dS > 0$$

самопроизвольный

$$dS = 0$$

равновесие

$$dS < 0$$

несамопроизвольный

4. S индивидуального кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля, равна нулю (III закон термодинамики).

$$S_0 = 0$$

Расчёт ΔS

Для состояний газ. систем —

$$TdS = dU + PdV$$

ЕСЛИ:

$$T = \text{const}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V = \text{const}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$P = \text{const}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$T, P = \text{const}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз.перех.}}}{T_{\text{фаз.перех.}}}$$

$$T = \text{const}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{фаз.перех.}}}{T_{\text{фаз.перех.}}}$$

Самопроизвольный процесс —

процесс, протекающий в сторону равновесия и достигающий его самопроизвольно, то есть без воздействия извне.

Несамопроизвольный процесс —

процесс, удаляющий систему от равновесия, протекающий только под воздействием извне и не могущий протекать без него.

Равновесное состояние (равновесие) —

состояние системы, которое характеризуется не изменяющимися самопроизвольно и одинаковыми во всех точках объема разных фаз параметрами состояния этой системы.

Исследование энтропии системы позволяет предсказывать направление возможных процессов. Так, если в изолированной системе энтропия возрастает, то есть $dS > 0$, то процесс возможен, то есть протекает самопроизвольно (положительный процесс).

Если энтропия изолированной системы должна убывать, то есть $dS < 0$ (согласно результатам расчета), то процесс самопроизвольно не пойдет (отрицательный процесс). Если же $S = const$, то есть $dS = 0$, то возможные протекающие процессы в системе равновесны, а сама система бесконечно близка к равновесию.

Необходимо учесть, что в системе, которая не изолирована от теплообмена с окружающей средой, возможны процессы как с возрастанием, так и с уменьшением энтропии. Поэтому при решении вопросов о возможном направлении процесса в систему надо включать все тела, могущие участвовать в процессе, и таким образом сделать систему изолированной.

В изолированной системе процессы прекратятся к тому моменту, когда энтропия системы достигнет максимума, возможного для данной системы при постоянстве некоторых ее параметров (для изолированной системы - это внутренняя энергия и объем).

Поскольку энтропия приняла максимальное значение, то дальнейшее ее изменение в изолированной системе невозможно, поэтому признаком равновесия изолированной системы являются максимальные значения энтропии при постоянных внутренней энергии и объеме (для простых систем, где нет никаких других видов работы, кроме работы расширения).

При равновесии, очевидно, должно соблюдаться условие

$$(dS)_{U,V} = 0,$$



$$(d^2S)_{U,V} < 0.$$



Принцип Каратеодори

Рассматривая II закон термодинамики, мы ввели новую функцию состояния системы - энтропию.

В равновесных круговых процессах $dS = 0$ (энтропия постоянна), то есть II закон - это закон сохранения энтропии и закон существования энтропии.

При формулировках определения энтропии и самого II закона термодинамики мы использовали результаты цикла с идеальным газом. Поэтому были предприняты попытки создания неклассических формулировок II закона, то есть создания принципа, достаточного для построения всей системы термодинамики без дополнительных постулатов об идеальности рабочего тела. Такой принцип был сформулирован Каратеодори в 1909 году.

Рассмотрим процесс, в результате которого система переходит в состояние 2 из состояния 1, например изотермическое поглощение теплоты Q_1 :

$$Q_1 = \Delta U_1 + A_1$$

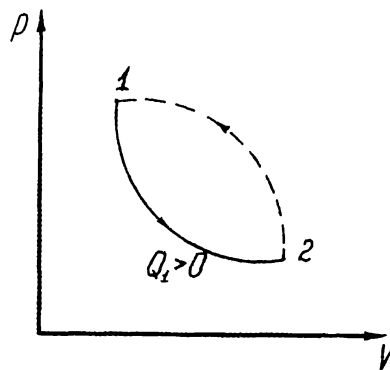


Рис. 13. Циклический процесс

Допустим, что из состояния 2 можно вернуться в состояние 1 другим путем (без теплообмена, адиабатно ($Q_2 = 0$)):

$$0 = \Delta U_2 + A_2,$$

или в сумме на цикл: $Q_1 = A_1 + A_2$, ($\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$), так как $Q_1 > 0$, то и $(A_1 + A_2) > 0$. Таким образом, в результате цикла мы полностью превратили теплоту в работу, что невозможно. Поэтому принцип Каратеодори - принцип адиабатной недостижимос-

ти. Имеются такие состояния системы, которые недостижимы адиабатным путем, то есть без теплообмена.

Из этого вытекает вывод о существовании новой функции состояния и связи ее с теплотой. Так как теплота не есть функция состояния, то почему нельзя вернуться из состояния 2 в состояние 1 без теплообмена, отдав эту теплоту в виде работы ?

Принцип Каратеодори запрещает это. Хотя теплота есть функция состояния, но изменений нет. Свойство системы является функцией состояния и связано с теплотой, $S=f(Q)$. Поэтому без теплообмена не вернуться из состояния 2 в состояние 1. Это равнозначно II закону термодинамики.

Расчет энтропии

Объединим математические выражения двух начал термодинамики:

$$\begin{aligned} \text{уравнение I закона термодинамики:} \quad & \delta Q = dU + \delta A \text{ или,} \\ \text{если совершается только работа расширения,} \quad & \delta Q = dU + p dV \text{ и} \\ \text{уравнение II закона термодинамики:} \quad & dS = \delta Q / T; \quad \delta Q = T dS. \end{aligned}$$

Получим

$T dS = dU + p dV$ - объединенный закон термодинамики.

Для фазовых превращений (плавление, испарение, возгонка, изменение кристаллической модификации) в изотермических условиях

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q_{\phi.n.}}{T} ; \quad \Delta S = \frac{Q_{\phi.n.}}{T} , \\ \text{если и } P &= const, \quad \Delta S = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T} , \end{aligned}$$

Нагревание вещества

а) при $P = const$ от T_1 до T_2

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta H}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} , \\ \Delta S &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} ; \end{aligned}$$

б) при $V = const$ от T_1 до T_2

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_v}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Выше рассмотрены случаи, когда C_v , C_p не зависят от температуры. Хотя это не совсем точно, но для небольшого интервала $T_1 - T_2$ это допустимо.

Для различных процессов с участием идеальных газов

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}, \quad pV = RT,$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1};$$

а) в изохорном процессе

$$V_2 = V_1, \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = 0, \quad \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1};$$

б) в изотермическом процессе

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{RT_1}{RT_2},$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = |C_v = C_p - R| =$$

$$= (C_p - R) \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = (C_p - R) \ln \frac{P_2}{P_1} + (C_p - R) \ln \frac{V_2}{V_1} +$$

$$+ R \ln \frac{V_2}{V_1} = (C_p - R + R) \ln \frac{V_2}{V_1} + (C_p - R) \ln \frac{P_2}{P_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1},$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1};$$

в) в изобарном процессе

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Третий закон термодинамики



Из всех приведенных уравнений видно, что абсолютную энтропию вычислить невозможно, вычисляется лишь изменение энтропии.

Возможность вычисления абсолютной энтропии появилась после формулировки постулата Планка (1912), или III закона термодинамики :

Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю

$$S_0 = 0 .$$

Это - недоказуемое положение, не вытекающее ни из первых двух законов термодинамики, ни из других законов природы. Строго говоря, постулат Планка справедлив только для индивидуальных веществ с идеальными кристаллами - это идеальные твердые тела. Но реальные кристаллы не являются таковыми, поскольку их кристаллические решетки не идеальны, а с дефектами.

В реальных решетках наблюдаются следующие дефекты:

- 1) не все узлы заняты частицами кристалла (дефекты Шотки), эти частицы (атомы, ионы, молекулы) могут быть смещены из равновесного положения, неправильно ориентированы;
- 2) узлы могут быть заняты другими посторонними частицами (дефект Френкеля);
- 3) отдельные части решетки могут быть сдвинуты друг относительно друга (дислокации).

Различные дефекты, свойственные реальным кристаллам при высокой температуре, сохраняются при охлаждении вещества до абсолютного нуля.

Энтропия кристаллической решетки, построенной с дефектами (с какой-то долей беспорядка), больше энтропии идеально построенной решетки. Возрастание энтропии с увеличением степени беспорядка доказывается в статистической физике, где энтропия является функцией беспорядка в расположении частиц.

Несмотря на то, что реальные вещества в кристаллическом состоянии при 0 K не являются идеальными кристаллами, абсолютная энтропия хорошо образованных кристаллов индивидуальных веществ невелика и чуть больше 0.

Из постулата Планка можно заключить, что твердые растворы не подчиняются формуле $S_0 = 0$, так как они уже не индивидуальны.

Образование твердого раствора из твердых компонентов - самопроизвольный процесс, но протекает значительно медленнее, чем в газах, жидкостях. При температуре, близкой 0 K , процесс смешения твердых тел замедляется и не может быть осуществлен. Но он принципиально возможен, так как такой процесс при 0 K , как и всякий другой, протекал бы без теплообмена с окружающей средой, а энтропия системы должна была бы возрасти, так как это самопроизвольный, необратимый процесс. Поэтому энтропия смешанных кристаллов (твердых растворов) при абсолютном нуле больше, чем сумма энтропий твердых компонентов, и отлична от нуля, хотя исходные энтропии компонентов при 0 K равны по постулату Планка нулю.

Энтропия жидкости больше энтропии кристалла, так как беспорядок в расположении частиц в жидкости больше, чем в твердом теле.

Если жидкость охлаждается до 0 K , то и при этой температуре в ней сохраняется беспорядок расположения частиц, то есть и при 0 K энтропия жидкости больше энтропии твердого тела.

При $P = \text{const}$ можно вычислить ΔS :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT.$$

Учитывая, что, согласно постулату Планка, $S_0 = 0$, для идеального кристаллического тела можно записать

$$S_T - S_{T=0} = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT, \quad S_0 = 0, \quad S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT.$$

Видно, что из этого уравнения следует, что если бы C_P сохраняла постоянное значение до 0 K , то при охлаждении до 0 K ($T = 0$) подинтегральная функция, а значит и энтропия, должна была бы возрасти до бесконечности.

По этой причине постулат Планка может иметь место лишь потому, что C_p кристаллических веществ при температуре 0 K стремится к нулю. C_p изменяется с температурой не в первой, а в более высокой степени (T^2, T^3), поэтому подынтегральная функция в уравнении стремится к нулю быстрее, чем температура. Отсюда следует, что при понижении температуры до нуля энтропия стремится к нулю, то есть

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Теоретическая физика доказывает, что при температуре 0 K многие другие свойства твердых тел тоже стремятся к нулю (давление насыщенного пара, электропроводность и др.). Это объясняет принцип недостижимости абсолютного нуля, хотя и достигнута очень низкая температура ($T \approx 10^{-6}\text{ K}$).

В химии постулат Планка используется для вычисления абсолютной энтропии химических соединений, что имеет важное значение для расчета химических равновесий.

Энтропия твердого вещества вычисляется по уравнению $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$, для чего необходимо знать экспериментальное значение C_p^0 при возможно низких температурах. C_p^0 при 0 K находят путем экстраполяции.

При переходе в жидкое состояние при температуре плавления энтропия возрастает на величину приведенной теплоты плавления. Нагревание жидкости вызывает увеличение ее энтропии, причем в подынтегральную функцию входит $C_p^{\text{ж}}$:

$$S = \int_0^{T_n} \frac{C_p^{\text{ж}}}{T} dT$$

Испарению жидкости при постоянном давлении и нагреванию газа соответствует увеличение энтропии, как и при плавлении твердых тел и нагревании жидкостей.

Уравнением для вычисления энтропии газа при температуре T будет

$$S_T = \int_0^{T_{нл}} \frac{C_{P(мс)}}{T} dT + \frac{L_{нл}}{T_{нл}} + \int_{T_{нл}}^{T_{исп}} \frac{C_{P(ж)}}{T} dT + \frac{L_{исп}}{T_{исп}} + \int_{T_{исп}}^T \frac{C_{P(газ)}}{T} dT$$

Так можно вычислить энтропию газа при температуре T и давлении 1 атм. , если испарение проводили при нормальной температуре кипения. Энтропию жидкости при температуре T также вычисляют по этому уравнению без двух последних членов.

Твердые, индивидуальные по химическому составу вещества часто имеют несколько модификаций, поэтому при вычислении энтропии твердых веществ в уравнение добавляют члены, учитывающие прирост энтропии при переходе из модификации в модификацию.

Интегральные члены уравнения практически находят графически интегрированием. Строят кривые $\frac{C_p}{T} = f(T)$, и значение интеграла определяют по площади под соответствующей кривой.

Таким образом, для определения энтропии веществ требуется проведение точных и трудоемких экспериментов. Поэтому энтропия рассчитана для немногих веществ. (Энтропия рассчитывается по уравнениям квантовой механики.)

Энтропия сложным образом отражает всю совокупность свойств соединения в данном его агрегатном состоянии. Рассмотрим энтропию некоторых веществ.

Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}
В т	1,7	H₂O г	45,1
С т (алмаз)	0,585	H₂O ж	16,8
С т (графит)	1,361	D₂O ж	18,0
Р т (белый)	10,6	n-C₄H₁₀ г	74,10
Р т (красный)	15,1	i-C₄H₁₀ г	70,4
H₂ г	31,2	C₆H₆ г	64,5
D₂ г	34,6	C₆H₆ ж	41,5
O₂ г	49,6	CH₃OH ж	30,5
O₃ г	57,7	C₂H₅OH ж	38,4
I₂ г	62,3		
I₂ ж	27,9		

Видим, что энтропия зависит от молярной массы (растет в ряду близких веществ с ростом молярной массы), от агрегатного состояния (возрастает в ряду твер-

дых, жидких, газообразных), от кристаллической модификации (*графит* - *алмаз*), изотопного состава (H_2O и D_2O), структуры молекул (*изо* - *н* - *бутаны*).

Таким образом, энтропия как функция состояния является одной из важных характеристик вещества.

Второй закон термодинамики и статистика

Вещи бывают большими и малыми не только по воле судьбы и обстоятельств, но также по понятиям каждого.
Козьма Прутков. Афоризмы



Законы термодинамики описывают состояния систем, состоящих из большого числа частиц (молекул, ионов и др.). Методы термодинамики неприменимы для систем, состоящих из ограниченного или малого числа частиц (единицы, десятки и даже сотни молекул). В системах, состоящих из ограниченного числа частиц, исчезает различие между теплотой и работой. Самое главное - в таких системах исчезает однозначность направления процесса, которое устанавливает II закон термодинамики. Для таких систем нельзя сказать, что такой-то процесс возможен, а такой-то - нет. Вместо этого говорят, что процесс в данном направлении более вероятен, а в другом - менее.

Для систем с очень малым количеством молекул любое направление термодинамического процесса становится равновероятным. Например, если мы имеем систему, состоящую из 10 молекул в достаточно большом объеме, то механическое перемещение этих молекул равновероятно в любом направлении, т. к. движущиеся хаотично молекулы преимущественного направления не имеют.

Для иллюстрации проведем опыт. Возьмем 3 ящика. В 1-й поместим 40 жетонов ($N_1 = 40$). Во 2-й поместим 40 одинаковых шаров. Вынимаем наугад жетон, записываем номер и кладем обратно в этот же ящик. Из 2-го ящика вынимаем шар с таким же номером и перекладываем его в 3-й ящик. Продолжая эту операцию, каждый раз будем вычислять разность чисел шаров во 2-м и 3-м ящиках.

Изобразим результаты опыта в виде графика, где на оси ординат - разность чисел 2-го и 3-го ящиков, а на оси абсцисс - номер опыта.

Вначале эта разность будет большой, так как вероятность для больших разностей по мере увеличения числа опытов убывает. В то же время для большого числа испытаний также сохранится вероятность отклонения от наиболее вероятного состояния.

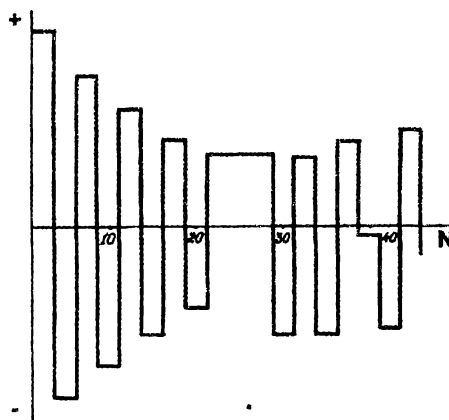


Рис. 14. Результаты опыта с шарами

Проведем еще один мысленный опыт. Возьмем 2 ящика гороха. В одном ящике горох светлый, в другом - темный. Смешаем тщательно горох и будем наугад вынимать из него по 10 горошин одновременно. С точки зрения равномерного распределения горошин разного цвета можно ожидать, что из 10 вынутых наугад горошин 5 горошин должны быть одного цвета, а 5 - другого. Если мы проведем 100 таких испытаний, а потом подсчитаем отобранные горошины, рассортировав их по цвету, то получим, почти наверняка, 500 белых горошин, 500 темных.

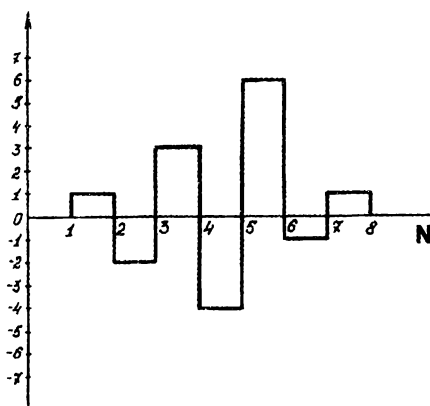


Рис. 15. Результаты опыта с горохом

Если изобразить ход опыта в виде графика, где по оси ординат - разность между количеством темных и светлых горошин в одном опыте ("+" - больше темных, "-" - светлых), а по оси абсцисс - номер опыта, получим тот же характер кривой, что и в результате предыдущего опыта, то есть колебание разности около нуля с небольшими отклонениями, количество больших отклонений невелико, то есть они маловероятны.

Такие опыты показывают, что при большом количестве частиц и испытаний отклонение от состояния, соответствующего равномерному распределению частиц в заданном пространстве, в среднем весьма невелико, а при гигантском количестве молекул (например, в 1 л газа содержится $\approx 10^{22}$ молекул), вероятностью их вообще можно пренебречь. В то же время наши мысленные опыты показали, что при малом количестве частиц неизбежные отклонения от равномерного распределения весьма вероятны.

Для термодинамической системы различают макро- и микросостояние. Если система состоит из идеального газа, то его макросостояние, то есть наблюдаемое состояние, определяется теми его параметрами, которые можно измерить (P , V , T). Можно ли утверждать, что если заданы значения указанных параметров, то тем самым заданы и состояния всех молекул данного газа (положение их в объеме, скорость движения)?

Очевидно, что это не так. Молекулы газа находятся в непрерывном движении, которое в целом хаотично; скорости движения и направления молекул все время изменяются. Если бы мы могли в данный момент точно зафиксировать положение и скорости всех молекул, то можно было бы установить микросостояние газа.

Практически это сделать невозможно, и поэтому остается констатировать, что одному макросостоянию отвечает большое число микросостояний. Эти микросостояния отличаются друг от друга положением и скоростями отдельных молекул. (Вместо термина “микросостояние” часто используют термин “комплексия”.)

Еще раз подчеркнем, что наблюдаемое макросостояние системы характеризуется определенными термодинамическими параметрами, может существовать при различном распределении молекул, то есть осуществляться разными микросостояниями.

Чем больше число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, тем легче такое макросостояние возникает. Так, если, например, открыть баллон со сжатым газом и выпустить газ в комнату, то равномерное распределение газа по всему объему будет более вероятно, чем случай, когда весь газ соберется сам собой в одном углу комнаты или баллона.

Последние два макросостояния реализуются меньшим числом способов, чем равномерное распределение, поэтому самопроизвольное возникновение таких макросостояний невероятно.

Термодинамической вероятностью называют число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. При таком определении термодинамической вероятности она выражается очень большими числами.

Математическая вероятность отличается по определению от термодинамической. Математическая вероятность - это отношение числа случаев (или испытаний), когда данное событие совершается, к числу всех возможных случаев. Как же подсчитать числа микросостояний для каких-либо систем, то есть пропорциональную ему термодинамическую вероятность системы?

Молекулы отличаются друг от друга положением в данной системе, то есть координатами и запасом энергии. Эти переменные могут изменяться как угодно. Если бы мы захотели учесть все значения, например, координат, то их число было бы бесконечно большим. Поэтому подсчитывают числа молекул, разделив все множество этих молекул на небольшие группы, характеризующиеся тем, что в каждой группе значения интересующих нас переменных лежат в каких-то узких конечных пределах.

Положение точки в трехмерном пространстве определяется тремя координатами. Состояние молекулы определяется не только координатами, но и значениями импульсов по каждой из координат. (Импульс - это произведение массы молекулы и проекции вектора скорости на данную координату).

Больцман показал, что если N молекул могут распределяться по K ячейкам по n штук, то термодинамическая вероятность этого

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_n!}.$$

W показывает, сколькими способами можно осуществить это макросостояние.

При $N = n$, когда все молекулы собрались в одной ячейке,

$$W = \frac{N!}{n!} = 1,$$

то есть состояние реализуется одним способом. В опыте с шарами вероятность того, что в 1-м и 3-м ящиках будет по 20 шаров, то есть поровну, равна

$$W_{20-20} = \frac{40!}{20! \cdot 20!} = 14 \cdot 10^{10}.$$

Вероятность того, что в 1-м ящике будет 19 шаров, а во 2-м - 21,

$$W_{19-21} = \frac{40!}{19! \cdot 21!} = 13.3 \cdot 10^{10}.$$

Это в 1,07 раза меньше, чем равномерное, но наблюдается довольно часто.

В опыте с горохом

$$W_{5-5} = \frac{10!}{5! \cdot 5!} = 1.4 \cdot 10^3, \quad \text{а} \quad W_{4-6} = \frac{10!}{4! \cdot 6!} = 2 \cdot 10^2,$$

то есть в 7 раз меньше.

Следовательно, для описания состояния молекулы нужно указать не 3, а 6 величин. Если с учетом 3 импульсов и 3 координат мы построим шестимерное пространство, то можно формально рассматривать эти 6 величин как координаты точки в этом шестимерном пространстве.

Тогда все воображаемое пространство разобьется на ячейки, имеющие объем $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$, и в каждой ячейке будет находиться определенное число частиц.

Шестимерное пространство координат и импульсов называют фазовым пространством, а ячейки - фазовыми ячейками. Числа частиц в ячейках определяют микросостояния.

Задача - подсчет числа микросостояний, соответствующих макросостоянию.

Допустим, что в двух ячейках находятся всего три частицы. Частицы обозначим цифрами 1, 2, 3, а ячейки квадратиками.

1	2	3
1	3	2
2	3	1

Пусть в данном макросостоянии в первой ячейке две частицы, а во второй - одна. Тогда, по Больцману, получим три микросостояния, отвечающие одному макросостоянию.

Очевидно, что перестановка частиц внутри ячейки не изменяет данного микросостояния.

Значит, чтобы рассчитать число различающихся между собой микросостояний, выражающих одно макросостояние, надо общее число всех перестановок (оно равно $3!$) разделить на число перестановок в каждой ячейке (в данном случае на $2!$ и $1!$). Получим в итоге $3! / 2! = 3$. Следовательно, данное макросостояние, в котором первая ячейка содержит 2, а вторая - 1 частицу, может быть осуществлено тремя способами: во второй ячейке 1-я, 2-я или 3-я молекула, а в первой - соответствующая остающаяся пара молекул в любом расположении.

Обобщая эти рассуждения, находим для числа микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, то есть для термодинамической вероятности W , следующее выражение:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_n!}.$$

В частном случае, если все молекулы собрались в одной ячейке,

$$W = \frac{N!}{n!} = 1 \quad (\text{так как } N = n).$$

Возьмем систему, состоящую из N молекул, которые помещены в объеме V . Если молекулы разделились в этом объеме на 2 части N_1 и N_2 , которые попадают соответственно в первую и вторую половину объема, то число возможных распределений молекул, которые различаются друг от друга, то есть термодинамическая вероятность этого будет

$$W = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}, \quad (N_2 = N - N_1).$$

Рассчитаем число микросостояний, то есть термодинамическую вероятность распределения, если $N = 4$. Возможны следующие распределения: 4 - 0, 3 - 1, 2 - 2, 3 - 1, 0 - 4.

$$W_{4-0} = \frac{4!}{4! 0!} = 1; \quad W_{0-4} = 1;$$

$$W_{3-1} = \frac{4!}{3! \cdot 1!} = 4; \quad W_{1-3} = 4;$$

$$W_{2-2} = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = 6.$$

$W=\max$ - при равномерном распределении молекул. (Пример с горохом, шарами)

Термодинамическая вероятность равномерного распределения больше минимально возможного неравномерного распределения.

Если такие же расчеты произвести для реальных, то есть состоящих из большого количества молекул систем, то отклонения от равномерного распределения плотности газа в объеме менее вероятны. Так, неравномерностью плотности газа в объеме 1 мм³ можно пренебречь, тогда как в 1 мк³ с ней необходимо считаться. Плотность изменяется в данном месте объема в среднем каждые 10⁻⁹ с. (на 1%). Эти небольшие отклонения в реальных системах, хотя и маловероятны, все же происходят. Так, колебаниями плотности воздуха обусловлен голубой цвет неба, так как на более плотных и менее плотных участках атмосферы по-разному преломляются лучи солнечного света.

Такие, часто очень малые местные отклонения от средней величины плотности газа, которая была до этого равномерной, являются незакономерными процессами.

Таким образом, можно видеть, что отрицательные процессы оказываются не только возможными, но и постоянно осуществляющимися. Хотя значительные отклонения существенно менее вероятны, чем малые, они также в принципе возможны.

Таким образом, постулат, основанный на II законе термодинамики, утверждающий, что отрицательные (незакономерные) процессы не могут быть единственным результатом совокупности процессов, является не абсолютным, не строгим. Это связано с тем, что в макросистемах отрицательные процессы нельзя назвать невозможными, а только маловероятными событиями. Из этого следует вывод - II закон термодинамики не абсолютный закон природы, каким является I закон термодинамики, а статистический, вероятностный закон, о котором можно говорить, что он соблюдается с высокой точностью для больших коллективов частиц и тем менее строг и применим, чем меньше размеры изучаемой системы, меньше в ней частиц.

В связи с установлением статистического характера II закона термодинамики коснемся идеи о так называемой тепловой смерти Вселенной, которая была предметом острых дискуссий в середине прошлого века и даже в начале настоящего.

Идею о тепловой смерти Вселенной высказал Клаузиус, который был одним из крупнейших ученых своего времени, внесших огромный вклад в развитие термодинамики и обоснования II закона. Клаузиус, сформулировавший II закон, неправильно трактовал его как абсолютный закон природы и распространил его на Вселенную. Он утверждал, что Вселенная является изолированной системой. Поскольку все самопроизвольные процессы сопровождаются увеличением энтропии, которая достигает максимума в состоянии равновесия, Клаузиус сформулировал II закон в следующем виде (применительно к Вселенной как изолированной системе):

Энтропия Вселенной стремится к максимуму.

Из этой формулировки следуют два вывода:

1. Через определенный промежуток времени (достаточно большой, но не бесконечный) Вселенная приблизится к такому состоянию, что ее энтропия достигнет максимума величины (или бесконечно приблизится к ней).

При этом состояние Вселенной будет близким к равновесию, все процессы тоже достигнут равновесия, и наблюдаемая скорость их будет равна нулю, то есть все процессы во Вселенной угаснут.

При этом в пространстве остаются равномерно распределенные материя и энергия. Так как все процессы достигли равновесия, то дальнейшее развитие, эволюция Вселенной прекращаются, наступает так называемая тепловая смерть Вселенной.

2. В настоящее время Вселенная далека от тепловой смерти, хотя и движется по направлению к ней. Если это так, то, значит, Вселенная имела начало. Поскольку II закону термодинамики Клаузиус придавал абсолютное значение, то Вселенная возникла в результате какого-то действия, противоречащего II закону термодинамики, то есть какого-то “творческого акта”, не подчиняющегося законам природы.

Насколько же справедлива формулировка Клаузиуса применительно ко Вселенной ?

Прежде всего неверен вывод Клаузиуса о том, что Вселенная - это изолированная конечная система. В настоящее время нам известно достоверно, что Вселенная безгранична, бесконечна в пространстве и времени.

Поскольку неверна предпосылка для вывода о стремлении всех процессов во Вселенной к максимуму энтропии, то есть к достижению равновесия, то неверен и сам вывод о тепловой смерти Вселенной .

Больцман, а позже и другие ученые, доказали ограниченный, статистический характер II закона термодинамики.

Расчеты термодинамической вероятности доказывают возможность и даже неизбежность наличия отклонений от II закона в его применении к равновесным системам. Неверно также и представление о движении Вселенной как целого к состоянию равновесия. В таком движении могут быть только отдельные части, участки Вселенной, тогда как в других одновременно происходят противоположные процессы.

Выводы Клаузиуса, очевидно, противоречат основным положениям диамата. Энгельс в "Диалектике природы" резко выступил против утверждений Клаузиуса: " В каком бы виде не выступало перед нами второе положение Клаузиуса, согласно ему энергия (во Вселенной) теряется если не количественно, то качественно. Энтропия не может уничтожаться естественным путем, но зато может создаваться. Мировые часы (то есть развитие Вселенной по Клаузиусу) должны быть сначала заведены, затем они идут, пока не придут в состояние равновесия и только чудо может вывести их из этого состояния и снова пустить в ход. Потраченная на завод часов энергия исчезла, по крайней мере в качественном отношении, и может быть восстановлена только путем "толчка извне". Значит, толчок извне был необходим также и в начале, значит, количество имеющегося во Вселенной движения или энергии не всегда одинаково, значит энергия должна была быть сотворена, значит она сотворима, значит она уничтожима. До абсурда. "

Какова же взаимосвязь между вероятностью и энтропией? Вероятность системы и энтропия изолированной системы являются различными мерами стремления системы к равновесию. Обе эти величины возрастают при необратимых про-

цессах, приближающих систему к равновесию, и достигают максимума при достижении системой состояния равновесия. Например, распространение газа из баллона по всему объему комнаты - это процесс перехода системы из состояния менее вероятного в состояние более вероятное. Очевидно, в то же время, что этот процесс необратим и характеризуется возрастанием энтропии.

Зависимость между энтропией и вероятностью впервые вывел Больцман. Его рассуждения сводились к следующему. Требуется найти вид функции $S=f(W)$.

Вспомним, что вероятностью называют число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Математическая вероятность - это отношение числа случаев, благоприятных для данного события, к общему числу случаев. Для перехода от термодинамической вероятности к математической нужно вероятность разделить на полное число всех возможных случаев при данных испытаниях.

Предположим, что рассматриваемая система состоит из 2 частей, независимых друг от друга. Примем, что вероятность некоторого состояния 1 системы есть W_1 , а вероятность второго состояния 2 системы - W_2 .

Очевидно, что для термодинамической вероятности верны те же теоремы для сложения и умножения, что и для математической вероятности. Если какое-либо событие имеет одну вероятность, а другое, независимое событие, - другую, то вероятность одновременного наступления этих событий равна произведению вероятностей. Для нашего примера очевидно, что вероятность одновременного нахождения первой системы в состоянии 1, а второй - в состоянии 2:

$$W = W_1 \cdot W_2$$

(W обладает свойством мультипликативности).

С другой стороны, энтропия сложной системы равна сумме энтропий составных частей этой системы $S = S_1 + S_2$ (S обладает свойством аддитивности).

Так как вероятность и энтропия в необратимых процессах изменяются в одну сторону и взаимосвязаны между собой, то между ними связь можно записать как

$$S = f(W), \quad \text{очевидно, что} \quad S_1 = f(W_1); \quad S_2 = f(W_2);$$

$$S = S_1 + S_2 \quad W = W_1 \cdot W_2 ;$$

$$S = f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 \cdot W_2).$$

Дифференцируем уравнение один раз по W_1 , а другой по W_2 :

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(W_1 \cdot W_2)}{\partial W_1} &= \frac{\partial f(W_1 \cdot W_2)}{\partial (W_1 \cdot W_2)} \cdot \frac{W_1 \cdot W_2}{W_1} = \frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1}; \\ \frac{\partial f(W_1 \cdot W_2)}{\partial W_2} &= \frac{\partial f(W_1 \cdot W_2)}{\partial (W_1 \cdot W_2)} \cdot \frac{W_1 \cdot W_2}{W_2} = \frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2};\end{aligned}$$

Разделив попарно правые части равенств, получим

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1} / \frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2}.$$

Преобразуем полученную пропорцию:

$$\frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1} W_1 = \frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2} W_2.$$

Поскольку аналогичное мы получили бы и в том случае, когда взяли бы не 2 части в системе, а сколь угодно много (i частей), то можно записать так:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1} W_1 &= \frac{\partial f(W_2)}{\partial W_2} W_2 = \dots = \frac{\partial f(W_i)}{\partial W_i} W_i = \text{const} = k, \\ \frac{\partial f(W_i)}{\partial \ln W_i} &= k.\end{aligned}$$

Проинтегрируем

$$f(W_i) = k \ln W_i + c; \quad c - \text{константа интегрирования.}$$

$$S = f(W) \quad ; \quad S = k \ln W_i + c.$$

Сравнивая $S = S_1 + S_2$ и $S = k \ln W_i + c$,

Больцман постулировал, что $c = 0$, то есть окончательно получил

$$S = k \ln W, \quad k - \text{постоянная Больцмана.}$$

Можно ли вычислить эту константу из уже известных величин?

Выделим два одинаковых объема V_1 и V_2 в каком-то объеме газа V . Поскольку эти объемы равны (и граничат меж собой), то вероятности того, что некоторая произвольно выбранная молекула окажется в одном из этих объемов, равны $W_1 = W_2$. Если же объемы V_1 и V_2 не равны, то очевидно, что вероятность нахождения молекулы больше в том объеме, который больше, то есть вероятности будут также относиться друг к другу как объемы:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Если молекул в этих объемах всего 2, то

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2.$$

Для N_A молекул (N_A - число Авогадро)

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}$$

Рассчитаем ΔS :

$$S_1 = k \ln W_1 \quad S_2 = k \ln W_2 \quad \Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}$$

С другой стороны, мы знаем, что при переходе N_A молекул (то есть 1 моль) из объема V_1 в объем V_2 ΔS равно:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad R \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}; \quad k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$k N_A = R; \quad k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

R - работа расширения 1 моль газа при $P = \text{const}$, $\Delta T = 1^\circ$, тогда k - это та же работа, отнесенная к 1 молекуле газа.

Вспомним постулат Планка, согласно которому энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю, $S_0 = 0$.

Зная соотношение между энтропией и вероятностью ($S = K \ln W$), мы видим, что при абсолютном нуле термодинамическая вероятность идеального кристаллического тела $W_0 = 1$, $S_0 = k \ln W_0 = 0$, $\ln W_0 = 0$, $W_0 = e^0 = 1$.

Это означает, что идеальный кристалл при 0 K может иметь только одно распределение молекул, обмен местами между которыми не происходит.

Вопросы для самопроверки



1. Что такое тепловая машина ?
2. Начертите цикл Карно и рассмотрите его работу.
3. Дайте определение КПД тепловой машины.
4. I теорема Карно.
5. Докажите, что КПД тепловой машины, работающей необратимо, меньше КПД машины, работающей обратимо.
6. Связь произвольного цикла и цикла Карно.
7. Докажите II теорему Карно.
8. Приведите примеры обратимых и необратимых, самопроизвольных и не-самопроизвольных процессов.
9. Вспомните некоторые формулировки II закона термодинамики:
 - постулат Клаузиуса;
 - постулат Томсона-Кельвина;
 - постулат Планка-Кельвина.
10. Что означает понятие “вечный двигатель II рода” ?
11. Дайте математическое определение энтропии и объясните ее физический смысл.
12. Энтропия как критерий протекания химических процессов.
13. Сформулируйте и объясните принцип Каратеодори.
14. Выведите формулы расчета изменения энтропии для различных процессов.
15. III закон термодинамики.
16. Объясните, как с помощью III закона термодинамики можно рассчитать абсолютное значение энтропии.
17. Статистический смысл II закона термодинамики.
18. Термодинамическая и математическая вероятности.
19. Как рассчитать термодинамическую вероятность ?
20. Объясните взаимосвязь вероятности и энтропии.

Примеры решения задач



Пример 1. Определите изменение энтропии при смешении 1 кмоль аргона, взятого при $T_{Ar}=293\text{ K}$ и $P_{Ar}^0=1,0133\cdot 10^5\text{ н/м}^2$, с 2 кмоль азота, находящегося при $P_{N_2}^0=1,0133\cdot 10^5\text{ н/м}^2$ и $T_{N_2}=323\text{ K}$. Давление смеси равно $P_{см}=1,0133\cdot 10^5\text{ н/м}^2$. Принять аргон и азот идеальными газами, а теплоемкость каждого газа - величиной, постоянной в указанном интервале температур и равной для азота $C_V=20,935\cdot 10^3\text{ Дж/кмоль}\cdot\text{град}$, для аргона $C_V=12,561\cdot 10^3\text{ Дж/кмоль}\cdot\text{град}$.

Решение. Изменение энтропии ΔS в этом процессе будет равно изменению энтропии аргона и энтропии азота

$$\Delta S = \Delta S_{Ar} + \Delta S_{N_2}.$$

Обозначим через P_{Ar} и P_{N_2} парциальные давления компонентов после смешения газов. Для решения необходимо определить температуру смеси, которая рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} C_V^{Ar} n_{Ar} (T_{см} - T_{Ar}) &= C_V^{N_2} n_{N_2} (T_{N_2} - T_{см}) = 12,561\cdot 10^3 (T_{см} - 293) = \\ &= 20,935\cdot 10^3 \cdot 2 \cdot (323 - T_{см}), \\ T_{см} &= 316,07. \end{aligned}$$

$$\Delta S_{Ar} = C_P^{Ar} \ln \frac{T_{см}}{T_{Ar}} - R \ln \frac{P_{Ar}}{P_{Ar}^0}; \quad \Delta S_{N_2} = 2 \left(C_P^{N_2} \ln \frac{T_{см}}{T_{N_2}} - R \ln \frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^0} \right)$$

$$C_P = C_V + R.$$

Парциальное давление каждого газа определяем по закону Дальтона:

$$P_{Ar} = P_{см} N_{Ar} = 1,0133\cdot 10^5 \cdot 0,333 = 0,3374\cdot 10^5\text{ н/м}^2;$$

$$P_{N_2} = P_{см} - P_{Ar} = (1,0133 - 0,3374) \cdot 10^5 = 0,6573\cdot 10^5\text{ н/м}^2;$$

$$\Delta S_{Ar} = 20,876\cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{316,07}{293} - 8,315\cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{0,3374}{1,0133} = 10,239\cdot 10^3\text{ Дж/град};$$

$$\Delta S_{N_2} = 2 \left(29,250 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{316,07}{323} - 8,315 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{0,6748}{1,0133} \right) = 5,072 \cdot 10^3 \text{ Дж/град};$$

$$\Delta S = (10,239 + 5,072) \cdot 10^3 = 15,341 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}.$$

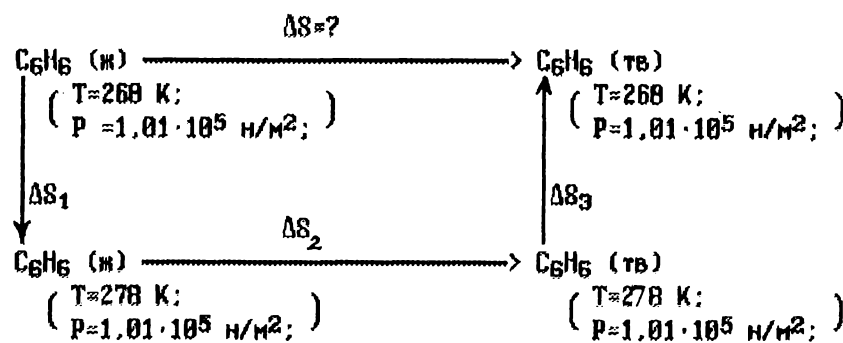
Пример 2. Вычислите изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденного бензола при $T=268 \text{ K}$, если при $T=278 \text{ K}$ $\Delta H_{\text{пл. бензол}} = 9956 \cdot 10^3$

$$\text{Дж/кмоль}, (C_P)^{\text{ж}}_{\text{бензол}} = 127,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}, (C_P)^{\text{тв}}_{\text{бензол}} = 123,6 \cdot 10^3$$

$\text{Дж/кмоль} \cdot \text{град}$. Определите направление этого процесса.

Решение. Этот процесс необратим, поэтому $\Delta S > Q/T$. Изменение энтропии можно подсчитать только для обратимого процесса. Энтропия есть функция состояния, которая не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Если необратимый и обратимый процессы проводятся в одних и тех же граничных условиях, то $\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}}$.

Всякий необратимый процесс можно мысленно провести обратимо в несколько стадий в тех же граничных условиях и подсчитать энтропию для каждой обратимой стадии. Тогда сумма изменений энтропии этих стадий будет равна изменению энтропии необратимого процесса. Поэтому мысленно проводим данный процесс обратимо в три стадии:



$$\text{Тогда} \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3; \quad \Delta S_2 = \Delta H_{\text{кр}} / T_{\text{пл}}.$$

Значение $(\Delta H_{\text{кр}})_{\text{бензол}}$ при $T=268 \text{ K}$ можно приближенно рассчитать по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_{268} = \Delta H_{278} + [(C_P)^{\text{тв}}_{\text{бензол}} - (C_P)^{\text{ж}}_{\text{бензол}}] \Delta T,$$

откуда

$$\Delta H_{268} = -9956 \cdot 10^3 + (123,6 \cdot 10^3 - 127,3 \cdot 10^3) (-10) = -9912 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}.$$

$$\Delta S = \int_{268}^{278} 127,3 \cdot 10^3 \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{278} + \int_{278}^{268} 123,6 \cdot 10^3 \frac{dT}{T} = -35,62 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль-град.}$$

О направлении процесса можно судить по изменению энтропии в изолированной системе. Окружающей среде отдано при $T=268\text{K}$ $9912 \cdot 10^3$ Дж теплоты, следовательно, энтропия среды увеличивается на $36,96 \cdot 10^3$ Дж/кмоль-град, и в целом энтропия системы увеличилась на $1,34 \cdot 10^3$ Дж/кмоль-град. Знак плюс перед ΔS указывает на самопроизвольное протекание процесса.

Задачи для самостоятельного решения



1. При начальной температуре $348,2\text{ K}$ 1 моль H_2 совершает цикл в идеальной машине Карно: сначала он расширяется до двойного объема изотермически, затем расширяется до учетверенного первоначального объема, чтобы при последующем адиабатическом сжатии вернуться в исходное положение. Вычислите работу каждой части цикла и КПД цикла ($\gamma=1,4$).

Ответ: 2000, 1730, 1490, 1730 Дж.

2. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании $58,82\text{ кг}$ B_2O_3 от 298 до 700 K , теплоемкость B_2O_3 ($C_p = 36,5525 \cdot 10^3 + 106,345 \cdot T$ Дж/кмоль·К).

Ответ: 62000 Дж/кмоль·К.

3. Смешаны $2 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3$ гелия и $2 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3$ аргона при $T=300\text{ K}$ и $P=1,01 \cdot 10^5\text{ н/м}^2$; после изотермического смешения полученная газовая смесь нагрета до 600 K при постоянном объеме. Вычислите общее возрастание энтропии, учитывая, что $C_v=12,6$ Дж/кмоль·К и не зависит от температуры.

Ответ: $1,2 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К.

4. Теплоемкость при постоянном объеме идеального газа C_v . Начальные параметры 1 моль газа следующие: давление P_1 , температура T_1 . Приведите метод

вычисления конечных параметров P_2 и T_2 , если известно, что в процессе энтропия изменяется на величину ΔS , а внутренняя энергия на ΔU .

5. 1 *кмоль* идеального газа, взятого при температуре 300 *K* и давлении $1,013 \cdot 10^5$ *Па*, сжимают изоэнтропийно до давления $1,013 \cdot 10^5$ *Па*, а затем изотермически, уменьшая энтропию на 5,87 *Дж/кмоль·град*. Найдите параметры газа (P , V , T) по окончании процесса ($C_V = \frac{5}{2} R$).

Ответ: $2,026 \cdot 10^6$ *н/м²*, 2,41 *м³*, 579 *K* .

Понятие о термодинамически необратимых процессах



Рассмотренные соотношения, вытекающие из II закона термодинамики, могут быть использованы при расчете, например, изменений энтропии путем суммирования приведенных теплот только в случае равновесных, обратимых процессов.

Для неравновесных процессов уравнения термодинамики становятся неравенствами, поэтому их нельзя использовать для расчетов.

Если при обратимом процессе изменения энтропии можно рассчитать $dS = \delta Q / T$, то для необратимых $dS > \delta Q / T$.

Для обратимого процесса выражение I закона термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ поделим на температуру (T) и получим

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{dU + \delta A}{T}, \quad dU = TdS - \delta A.$$

В необратимых процессах $dS > \delta Q / T$, в обратимых $dS = \delta Q / T$, объединяя, получим: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$; $dU \leq TdS - \delta A$;

$$\begin{aligned} \delta A_{\text{равн}} &= T dS - dU & T dS_{\text{неравн}} - dU_{\text{неравн}} &< T dS_{\text{равн}} - dU_{\text{равн}}; \\ \delta A_{\text{неравн}} &< \delta A_{\text{равн}} & (\delta A_{\text{неравн}} / \delta A_{\text{равн}}) &< 1. \end{aligned}$$

При адиабатных процессах $\delta Q = 0$, для необратимых $dS \geq 0$, то есть в изолированных системах, в которых возможны только адиабатные процессы, энтропия системы постоянна: $dS = 0$, если в этой системе идут только обратимые процессы, если же необратимые, то $dS > 0$.

В изолированных системах всякий самопроизвольно протекающий процесс сопровождается возрастанием энтропии.

Для изохорных систем

$$dQ = dU + p dV; \quad dQ = 0; \quad dV = 0; \quad dU = 0; \quad \text{то есть } U, V - \text{const.}$$

Для изобарных систем

$$dQ = d(U + pV) = dH = 0; \quad \text{то есть } H, p - \text{const.}$$

Для системы, в которой происходят необратимые процессы, характерно наличие “потока” (поток - это количество перемещающихся через определенную площадь в единицу времени теплоты, вещества, электричества и т. д.), поэтому говорят о “потоке” теплоты, массы и т. п. Причиной “потока” является градиент, то есть перепад определенного свойства. Причина диффузии, то есть потока вещества, - градиент концентрации, причина теплового потока - градиент теплоты. Поток идет в сторону устранения градиента. В большом числе случаев зависимость величины потока от сил, вызывающих этот поток, является линейной: так, если поток J_1 обусловлен силой X_1 , то $J_1 = L_{11} X_1$. Если поток J_1 обусловлен действием сил X_1 и X_2 , то можно записать $J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2$, где L - так называемый феноменологический коэффициент.

Пусть рассматриваемый нами поток - это диффузия, то есть перенос массы из одного места в другое. Если одновременно в системе имеется градиент температуры, то возникает и поток теплоты. Для него тоже справедливо выражение линейной зависимости от вызывающих его сил: $J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$. Оба потока взаимодействуют друг с другом.

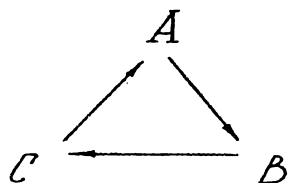
Это так называемый эффект Дюфора: под влиянием градиента температуры в однородной системе возникает градиент концентраций, если система была однородна по температуре во всех точках, то в ней под влиянием градиента концентраций может возникнуть перепад температур.

Коэффициенты L и учитывают взаимное влияние процессов друг на друга.

В дальнейшем было выведено общее правило: если один поток испытывает действие другого, то и этот другой поток испытывает влияние первого. При этом коэффициент пропорциональности сохраняется, то есть $L_{12} = L_{21}$. Если коэффициенты L_{11} и L_{22} - просто коэффициенты теплопроводности, электропроводности, диффузии, то коэффициенты вида L_{12} и L_{21} характеризуют взаимодействие процессов и возникновения одних градиентов за счет других. Равенство этих коэффициентов называют соотношением Онзагера. Его можно обосновать при помощи

принципа микроскопической необратимости. Сущность принципа - в состоянии равновесия скорость любого молекулярного процесса равна скорости обратного процесса.

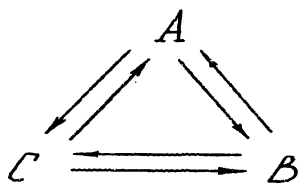
В цепи реакций $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow A$ будет равновесие, с точки зрения термодинамики, если скорости всех этих процессов сравниваются:



В действительности соотношение равновесия характеризуется равенством скоростей каждой из стадий в прямом и обратном направлениях:



то есть принцип микрообратимости не вытекает из начал термодинамики, а имеет самостоятельное значение и дополняет начала термодинамики.



Важное значение для термодинамики необратимых систем имеют вопросы скорости возникновения энтропии, скорости ее перехода от системы к системе. Величина, выражающая количество единиц энтропии, протекающих через единицу объема за единицу времени, называют термином “производство энтропии”.

Производство энтропии является мерой энергии, рассеянной в единицах объема в единице времени. Таким образом, в термодинамике необратимых систем, наряду с уже привычными потоками (вещества, теплоты), вводится новый поток - производство энтропии, то есть поток энтропии.

Скорость изменения энтропии зависит от того, насколько энтропия далека от состояния стационарности, когда производство энтропии стремится к минимуму. При достижении равновесия изменение энтропии равно нулю.

Характеристические функции

*Умные вещи подобны строкам,
напечатанным курсивом.
Козьма Прутков. Афоризмы*



Характеристической функцией называется такая функция состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы.

В термодинамике наиболее широко используют следующие характеристические функции :

- 1) изохорно-изотермический потенциал;
- 2) изобарно-изотермический потенциал; *свободная энергия*
- 3) внутренняя энергия;
- 4) энтальпия;
- 5) энтропия.

Под потенциалом понимают функцию, изменение которой однозначно связано с работой. Эта функция имеет размерность энергии (как и работа).

Изохорно-изотермический потенциал, или энергия Гельмгольца

Работа любого процесса не является полным дифференциалом и зависит от пути процесса. Если между одними и теми же начальными и конечными состояниями совершается работа, то при осуществлении ее по неравновесному пути она меньше, чем при осуществлении по равновесному.

$$\delta Q = dU + \delta A \qquad \delta A = \delta Q - dU .$$

Из общего уравнения $dS \geq \delta Q / T , \quad \delta Q \leq T dS ,$

$$\delta A = \delta Q - dU \leq T dS - dU .$$

В правую часть входит только полный дифференциал, поэтому работа не зависит от пути и способа осуществления процесса.

Для равновесного процесса

$$dA = dA_{\text{равн}} = TdS - dU.$$

Для неравновесного процесса

$$\delta A < TdS - dU, \quad \text{то есть} \quad \delta A_{\text{равн}} > \delta A_{\text{неравн}} \quad A_{\text{равн}} = A_{\text{max}}.$$

Максимальная работа является полным дифференциалом, не зависит от пути, а определяется начальным и конечным состоянием системы.

При проведении адиабатного процесса энтропия постоянна, то есть $dS=0$, поэтому $dA_{\text{равн}} = -dU$, или $A_{\text{max}} = U_1 - U_2$.

Вернемся к уравнению $dA_{\text{равн}} = TdS - dU$.

Если его проинтегрировать при постоянной температуре, то

$$A_{\text{max}} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1),$$

или

$$A_{\text{max}} = (U_1 - U_2) - (TS_1 - TS_2) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Обозначим $U - TS = F$, тогда $A_{\text{max}} = F_1 - F_2 = -\Delta F$, где F - функция состояния, называемая изохорно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией системы.

Максимальная работа равна (при изохорно-изотермическом равновесном процессе) убыли свободной энергии системы. Уравнение $U - TS = F$ можно решить относительно внутренней энергии $U = F + TS$, то есть внутреннюю энергию рассматривают как состоящую из двух частей: свободной энергии F (идет на совершение полезной работы) и связанной TS (идет на производство теплоты).

Лишь часть внутренней энергии, которую мы называем свободной энергией, может превратиться в работу. Другая часть энергии при равновесных изотермических условиях переходит в теплоту. Эту часть внутренней энергии называют связанной, она равна

$$T\Delta S = Q.$$

Если температура есть фактор интенсивности, то изменение энтропии должно быть фактором емкости, то есть энтропия - фактор емкости связанной энергии. Зная, что для равновесного процесса $\delta A = -dF$ (или $dF = -\delta A$), а для неравновесного

$\delta A < -dF$ (или $dF < -\delta A$) для условий, когда температура и объем постоянны и никаких видов работы не совершается ($\delta A=0$), можно записать $dF \leq 0$.

При $dF = 0$ - система равновесна, $dF < 0$ - система неравновесна.

Направление неравновесного процесса определяется убылью F . Изменением энтропии определяют направление и предел течения самопроизвольных процессов для изолированных систем, то есть при постоянной внутренней энергии - это увеличение энтропии. Значительно легче судить о направлении процесса при использовании F . Свободная энергия уменьшается при стремлении системы к равновесию при постоянных температуре и объеме. Таким образом, убыль F является понятием, в которое входит энтропия, практически это более удобный критерий для определения направленности процесса, чем сама энтропия.

Изобарно-изотермический потенциал, или энергия Гиббса

Если в системе происходят какие-либо процессы, где кроме работы расширения имеются другие виды работ, можно для элементарной работы записать $\delta A = PdV + \delta A'$, где $\delta A'$ - сумма всех элементарных работ, кроме работы расширения.

Назовем $\delta A'$ элементарной полезной работой, а A' - полезной работой. Например, полезной работой при работе гальванического элемента будет работа электрического тока $A' = zFE$, а в общую работу будет еще входить работа расширения газа (среды) вокруг элемента, если он при работе выделяет тепло.

Зная, что

$$\delta A = \delta Q - dU \leq TdS - dU,$$

$$\delta A' + pdV \leq TdS - dU \quad \text{можно записать}$$

$$\delta A' \leq TdS - dU - pdV.$$

Проинтегрируем это уравнение от состояния 1 до состояния 2 при $T, p = \text{const.}$

$$A' \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1);$$

$$A' \leq (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2).$$

Выражения в скобках являются функциями состояния; обозначим их G .

$$G = \overbrace{U}^T - \overbrace{TS}^H + pV = F + pV = H - TS.$$

Функцию $G = H - TS$ называют изобарно-изотермическим потенциалом.

$$A' \leq G_1 - G_2 = -\Delta G.$$

Для равновесных процессов используют знак равенства, а $A' = A'_{\max}$, то есть $A'_{\max} = -\Delta G$. Максимально полезная работа при изобарно-изотермических процессах равна убыли изобарно-изотермического потенциала.

G называют также просто изобарным потенциалом, свободной энергией при постоянном давлении или свободной энергией Гиббса.

Сравнивая выражения для F и G , видно, что G находится в таком же отношении к F , как H (энтальпия) к внутренней энергии (U).

При отсутствии всех других видов работы, кроме работы расширения, то есть при $\delta A' = 0$, по аналогии с изохорным потенциалом получается, что $(dG)_{P,T} \leq 0$. Это означает, что G уменьшается при неравновесных процессах и остается постоянной при равновесных. Равновесное состояние системы соответствует минимуму изобарного потенциала.

Таким образом, условие равновесия для системы с постоянными давлением и температурой, когда нет других видов работы, кроме работы расширения,—

$$(dG)_{P,T} = 0.$$

Еще раз сформулируем правила, вытекающие из свойств термодинамических потенциалов:

1. В системах, находящихся при постоянных температуре и объеме, самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением F , причем пределом их протекания, т. е. условием равновесия, является достижение некоторого минимального для данных условий значения F , то есть $dF = 0$.

2. В системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением G , причем пределом их протекания, то есть условием равновесия, служит достижение для данных условий некоторого минимума значения функции G , то есть $dG = 0$.

$$dG = 0.$$

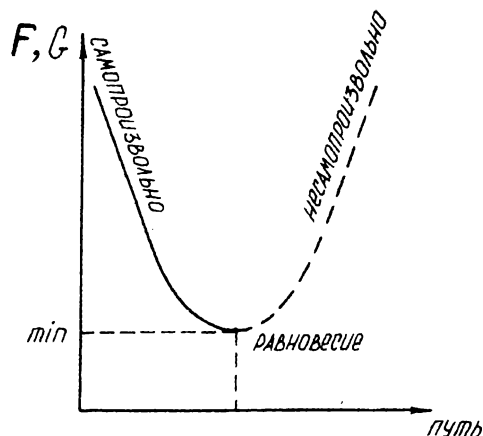


Рис. 16. График изменения F и G в ходе процесса

А могут ли происходить процессы, сопровождающиеся возрастанием G при постоянных температуре и давлении? Да, но они идут не самопроизвольно, а только под влиянием внешних воздействий, например, электролиз (нужно действие электрического тока), фотохимические реакции (нужно действие квантов света).

Уравнения Максвелла

Еще раз обратимся к объединенному закону термодинамики

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV.$$

Фиксируем пары переменных и берем интеграл:

$$A' = \int \delta A' = \int (-dU + TdS - pdV)$$

1) V и $S = \text{const}$:

$$A = \int -dU = -\Delta U.$$

Внутренняя энергия - изохорно-изоэнтروпийный потенциал.

При равновесии $\delta A = 0$, $dU = 0$, при самопроизвольном процессе $\delta A > 0$, $dU < -\delta A$, $dU < 0$, то есть при изохорно-изоэнтропийных условиях критерий самопроизвольного процесса $(dU)_{S,V} < 0$.

2. P и S - const:

$$A = \int -dU - \int p dV = - \int (dU + p dV) = -\Delta H.$$

Энтальпия - изобарно-изоэнтروпийный потенциал.

В равновесии $\delta A = 0$, $dH = -dA = 0$, то есть $(dH)_{P,S} = 0$, при самопроизвольном процессе $dA > 0$, $(dH)_{P,S} < 0$.

3. V и T - const:

$$A = \int -dU + \int T dS = -\Delta F,$$

то есть это изохорно-изотермический потенциал, в равновесии $dF = -dA = 0$, в самопроизвольном процессе $(dF)_{V,T} < 0$.

4. P и T - const:

$$A = \int (-dU + T dS - p dV) = -\Delta G,$$

то есть это изобарно-изотермический потенциал при равновесии $dG = 0$, в самопроизвольном процессе $(dG)_{P,T} < 0$.

Все термодинамические потенциалы связаны, таким образом, с максимальной работой системы при фиксировании двух параметров системы: термического (энтропия или температура) и механического (давление или объем). Все термодинамические потенциалы образуют замкнутую группу выражений, состоящих из комбинации одних и тех же дифференциалов.

$$\begin{array}{lll} \delta Q = dU + p dV, & T dS = dU + p dV, & dU = T dS - p dV; \\ H = U + pV, & dH = dU + p dV + V dp = T dS - p dV + p dV + V dp, & dH = T dS + V dp; \\ F = U - TS, & dF = dU - T dS - S dT = T dS - p dV - T dS - S dT, & dF = -S dT - p dV; \\ G = U - TS + pV, & dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp = & dG = -S dT + V dp. \\ & = T dS - p dV - T dS - S dT + p dV + V dp, & \end{array}$$

Уравнения Максвелла:

$$\begin{aligned}(dU/dS)_V &= T; & (dU/dV)_S &= -P; \\ (dH/dS)_P &= T; & (dH/dP)_S &= V; \\ (dF/dT)_V &= -S; & (dF/dV)_T &= -P; \\ (dG/dT)_P &= -S; & (dG/dP)_T &= V.\end{aligned}$$

Характеристические функции, так же как и их производные, характеризуют термодинамические свойства системы.

Уравнение Гиббса - Гельмгольца

Это уравнение позволяет установить связь между максимальной работой процесса и теплотой этого же процесса (или изменением внутренней энергии, или изменением H того же процесса), протекающего неравновесно.

По определению, $F = U - TS$. Возьмем полный дифференциал: $dF = dU - TdS - SdT$.

В то же время для равновесного процесса

$$\delta A = dQ - dU = TdS - dU, \quad \text{откуда} \quad dU = TdS - \delta A.$$

Подставим это выражение в dF :

$$\begin{aligned}dF &= dU - TdS - SdT = TdS - \delta A - TdS - SdT, \\ dF &= -SdT - \delta A.\end{aligned}$$

Если процесс проводится в условиях, когда совершается только работа расширения, то есть $\delta A = pdV$, то уравнение примет вид:

$$dF = -SdT - pdV.$$

Это выражение мы получили из полного дифференциала функции F (при переменных объемах и температурах). Частные производные этой функции будут

$$(\partial F / \partial V)_T = -P, \quad (\partial F / \partial T)_V = -S.$$

$$\int \delta A_{\text{равн.}} = A_{\text{max}} = F_1 - F_2 = -(F_2 - F_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2), \quad \text{то есть}$$

$$A_{\text{max}} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Подставив в это уравнение выражение для энтропии, получим

$$A_{\text{max}} = U_1 + T \frac{\partial F_1}{\partial T} - U_2 - T \frac{\partial F_2}{\partial T} = -(U_2 - U_1) + T \left[\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right]_V$$

Учитывая, что для изохорных условий

$$Q_V = U_2 - U_1, \quad F_1 - F_2 = A_{\text{max}},$$

получим

$$A_{\text{max}} = -Q_V + T \left[\frac{\partial A_{\text{max}}}{\partial T} \right]_V$$

Это уравнение показывает, что, зная максимальную работу процесса (или изменение в ходе этого процесса изохорного потенциала) и зависимость этой величины от температуры, можно найти теплоту процесса Q_V , то есть изменение внутренней энергии при изохорном процессе. Иначе говоря, в изохорно-изотермическом процессе работа равна тепловому эффекту только в том случае, когда $\delta A / \delta T = 0$, то есть работа не зависит от температуры.

В том случае, когда известна Q_V , для расчета A_{max} необходимо уравнение проинтегрировать. Это уравнение называют уравнением максимальной работы Гиббса - Гельмгольца. Уравнение для A_{max} можно записать и в другом виде:

$$\Delta F = \Delta U + T \left[\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right]_V$$

Получим теперь уравнение максимальной работы для изотермических процессов, проходящих при постоянном давлении. Этот случай более интересен для изучения химических процессов, так как часто можно принять, что химические реакции протекают при относительном постоянстве температур и давления. Рассуждаем аналогично предыдущему:

$$G = U - TS + pV.$$

Возьмем полный дифференциал G

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp.$$

Из математического выражения для второго закона термодинамики с учетом, что $dS = \delta Q/T$, а общая работа есть сумма работы расширения (равная pdV) и полезной работы δA , можно записать

$$dU = TdS - pdV - \delta A.$$

Тогда, подставив dU в dG , получим

$$dG = TdS - pdV - \delta A - TdS - SdT + pdV + Vdp,$$

$$dG = -SdT + Vdp - \delta A$$

Если отсутствуют все виды работ, кроме работы расширения, то есть $\delta A = 0$, то

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Частные производные G по T и p

$$(\delta G / \delta P)_T = V$$

$$(\delta G / \delta T)_P = -S.$$

Известно, что $A_{\max} = G_1 - G_2 = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2)$, то есть $A_{\max} = H_1 - H_2 - T(S_1 - S_2)$.

Подставим в A_{\max} выражение для S :

$$A_{\max} = H_1 - H_2 + T \left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T} \right]_P = H_1 - H_2 + T \left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T} \right)_P,$$

то есть

$$A'_{\max} = -Q_p + T \left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T} \right)_P.$$

Уравнение с A_{\max} тоже является уравнением Гиббса-Гельмгольца для вычисления максимальной полезной работы изобарно-изотермических процессов.

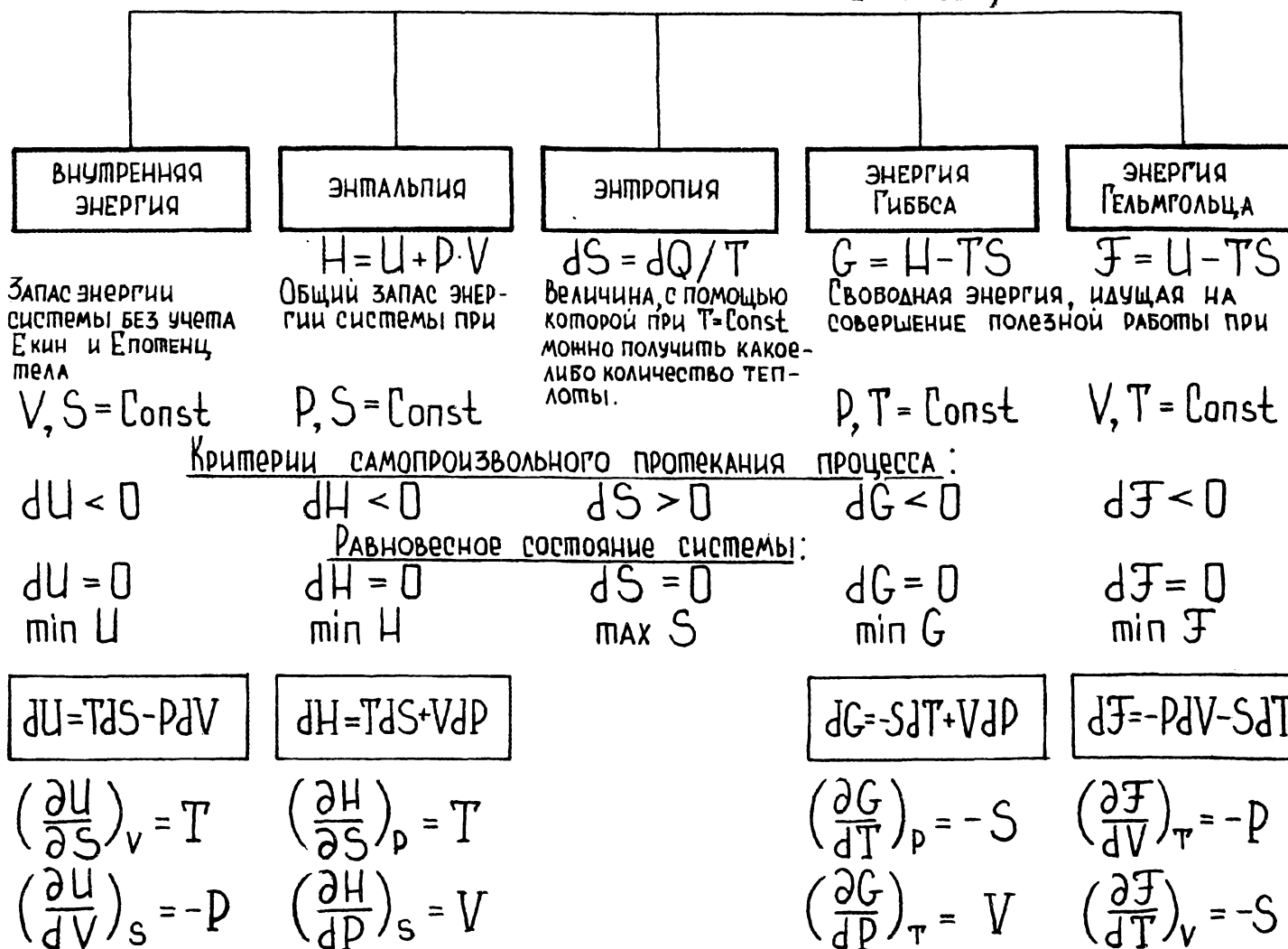
Это уравнение можно переписать так:

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P$$

Рассмотрим применение уравнения Гиббса-Гельмгольца на примере термодинамического анализа работы гальванического элемента.

Блок-схема „Характеристические функции”

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ



Известно, что протекание реакции в гальваническом элементе сопровождается переносом электронов. Если к полюсам гальванического элемента приложить внешнюю электродвижущую силу, почти полностью равную ЭДС самого элемента, но обратную по знаку, то реакция в нем будет протекать почти обратимо и получаемая работа практически будет равна максимальной работе.

Допустим, что при разности потенциалов E на электродах выделилось (или растворилось) количество вещества, равное 1 г-экв., причем заряд иона равен " z ", тогда работа этого гальванического элемента равна $-dG = A = zFE$.

Подставив это выражение в уравнение Гиббса-Гельмгольца, получим

$$A = -Q_p + zFT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right].$$

Видно, что при данном Q_p работа зависит от знака производной $\delta E / \delta T$.

Рассмотрим три случая.

1. ЭДС элемента от температуры не зависит. $\delta E / \delta T = 0$. Это значит, что при постоянных P и T $A = -Q_p = -\Delta H$, то есть работа равна теплоте или изменению энтальпии.

2. $\delta E / \delta T > 0$, то есть ЭДС растет с ростом температуры. Работа такого элемента больше $-\Delta H$, что связано с тем, что при работе элемент поглощает теплоту из окружающей среды и превращает ее в работу $A = -\Delta G > -Q_p (-\Delta H)$.

3. $\delta E / \delta T < 0$, то есть ЭДС элемента убывает с ростом температуры $A = -\Delta G < -\Delta H (Q_p)$, то есть работа элемента меньше изменения энтальпии (теплоты) реакции. Это связано с тем, что только часть теплоты реакции превращается в полезную работу электрического тока, другая часть рассеивается в пространство в виде теплоты.

Характеристические функции реального и идеального газов

Из курса молекулярной физики известно, что газовое состояние, которое описывается уравнением Клапейрона-Менделеева, называется идеальным. Уравнение состояния для одного моля газа —

$$pV = RT.$$

Для идеального газа постулируют:

- отсутствие взаимодействия молекул;
- подчинение его закону Гей-Люссака-Джоуля, согласно которому внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и вида газа и не зависит от объема и давления:

$$(\delta U / \delta P)_T = (\delta U / \delta V)_T = 0.$$

Для изохорных процессов, когда вся энтропия идет на возрастание внутренней энергии $(\delta U / \delta T)_V = C_V$, где C_V - теплоемкость при постоянном объеме (в общем случае $C = \delta Q / \delta T$, для изохорного процесса $\delta Q = dU$).

Проинтегрируем уравнение

$$\frac{dU}{dT} = C_V; \quad dU = C_V dT; \quad \int_{T_1}^{T_2} dU = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT; \quad U_{T_2} - U_{T_1} = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT.$$

Аналогично для изобарного процесса:

$$\delta Q = dH; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P; \quad dH = C_P dT; \quad H_{T_2} = H_{T_1} + C_P \int_{T_1}^{T_2} dT.$$

Из объединенных I и II законов термодинамики

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + p dV; & \delta Q &= T dS; & T dS &= dU + p dV; & dU &= T dS - p dV; \\ dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV; & dS &= \frac{C_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV; \\ pV &= RT; \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{V}; & dS &= \frac{C_V dT}{T} + R \frac{dV}{V}; & dS &= R d \ln V; \quad (\text{при } T = \text{const}). \end{aligned}$$

Интегрируем и получаем $S = R \ln V + \text{const}$, где const - постоянная, равная сумме членов, которые при постоянной температуре сохраняют постоянное значение. Численно эта const равна энтропии одного моля газа при $V = 1$ и постоянной температуре.

Аналогично выведем для изобарного процесса :

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp, & dS &= \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T}, & dH &= C_p dT, & dS &= \frac{C_p dT}{T} - \frac{V}{T} dp, \\ pV &= RT, & \frac{V}{T} &= \frac{R}{P}, & & dS &= \frac{C_p dT}{T} - R \frac{dP}{P}, \\ \text{при } T &= \text{const} & dT &= 0 \text{ и получим} & & dS &= -R \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

После интегрирования получаем $S = \text{const}' - R \ln P$.

Полученные уравнения выражают зависимость энтропии 1 моль газа от его объема и давления при постоянной температуре.

Однако в таком виде они неприменимы, так как неизвестны константы интегрирования. Эти уравнения можно применить для расчета изменений энтропии при изотермическом расширении или сжатии 1 моль идеального газа, тогда неопределенные константы исключаются.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (\text{const} + R \ln V_2) - (\text{const} + R \ln V_1) = R \ln (V_2 / V_1);$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (\text{const} - R \ln P_2) - (\text{const} - R \ln P_1) = R \ln (P_1 / P_2).$$

Например: определить изменение энтропии 1 моль идеального газа при изотермическом сжатии, когда давление увеличено в 10 раз:

$$\Delta S = R \ln P_1 / P_2 = 2.3 R \lg (1 / 10) = 2.3 R \lg 0.1 = -4.57 \text{ кал / град} \cdot \text{моль}.$$

Для изохорного процесса:

$$F = U - TS. \quad \text{Подставляя сюда выражение для энтропии, получим}$$

$$F = U - RT \ln V + \text{const},$$

$$F = K_F - RT \ln V \quad (K_F = \text{const} + U).$$

Для изобарного процесса:

$$G = H - TS = H + RT \ln P + \text{const}' ;$$

$$K_G = H + \text{const}' ;$$

$$G = K_G + RT \ln P .$$

Полученные уравнения показывают, что в отличие от U и H - S , F , G зависят от давления. Зависимость этих величин для 1 моль идеального газа от увеличения объема ($T = \text{const}$) можно представить такими кривыми:

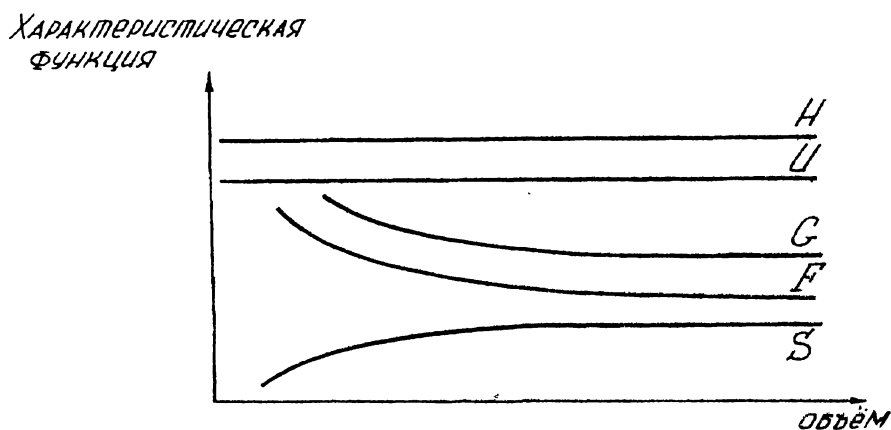


Рис.17. Графики зависимости характеристических функций от объема системы

$$A_{\max} = A_m = -\Delta F = RT \ln (V_2 / V_1) ; \quad A_m = -\Delta G = RT \ln (P_1 / P_2) .$$

Эти уравнения совпадают с теми, что получены при рассмотрении циклов. Интересно, что для нашего примера

$$\Delta F = \Delta G, \quad \text{так как} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad P_1 / P_2 = V_2 / V_1 .$$

Перейдем теперь к термодинамическим потенциалам реальных газов.

Уравнение состояния реальных газов, связывающее давление, объем и температуру - уравнение Ван-дер-Ваальса (1880 г.):

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = R T ,$$

где a / V^2 - поправка, учитывающая взаимное притяжение молекул - внутреннее давление a / V^2 , действует как давление внутри газа, сжимающее газ, и вычитается из общего давления;

a - характеризует способность к взаимному притяжению, свойственную молекулам данного вещества;

b - выражает поправку, учитывающую собственный объем молекул и взаимное отталкивание между ними при малых расстояниях.

По смыслу уравнения эти поправки должны быть постоянны. Но это не так, сменяются с изменением давления и температуры.

При низких давлениях, больших объемах и температурах это уравнение переходит в уравнение для идеальных газов, так как поправки невелики. Для идеального газа мы нашли, что

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

Подставим в него P из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} : \quad dS = \frac{C_v dT}{T} + \left(\frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) \frac{dV}{T} .$$

Аналогично

$$G = K_G + R T \ln \left(\frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) .$$

Уравнения для реальных газов сложнее, с поправками и не точно описывают состояние газов. Применять их трудно.

Американский ученый Льюис предложил формальный прием, который позволяет связать найденные опытным путем свойства реального газа с его термодинамическими параметрами. Вводится новая функция - термодинамическая летучесть, или фугитивность.

Фугитивностью (или летучестью) данного газа (или компонента газовой смеси) называется величина (она является функцией концентрации каждого из газов, а также температуры и давления), которая связана с различными термодинамическими свойствами данного газа так, как с этими свойствами в идеальных газах связывается давление газа.

Иначе говоря, по методу Льюиса постулируется, что для реальных газов можно записать те же уравнения для термодинамических потенциалов, но подставив в них вместо давления фугитивность:

$$\begin{array}{lll} \text{для идеального газа} & S = K_S - R \ln P ; & G = K_G + RT \ln P ; \\ \text{для реального газа} & S = K_S - R \ln f ; & G = K_G + RT \ln f ; \\ \text{для идеального газа} & f = P. & \end{array}$$

При рассмотрении термодинамических свойств неидеальных газов используют понятие стандартного состояния. В качестве стандартного состояния принято (в термодинамике неидеальных газов) такое гипотетическое его состояние, когда при той же температуре и давлении, равном одной атмосфере, данный газ обладал бы свойствами идеального газа.

$$K_G = G^0 - RT \ln f^0, \quad \text{тогда} \quad G = G^0 + RT \ln (f / f^0),$$

где G^0 - стандартный изобарический потенциал.

$$\text{Для идеальных газов } P = f, \quad \text{то есть} \quad f^0 = 1, \quad G = G^0 + RT \ln f.$$

По аналогии с идеальными газами для реальных газов

$$A_{\max} = - \Delta G = RT \ln (f_1 / f_2).$$

Таким образом, согласно приему Льюиса, трудности вычисления ΔG для реальных газов переносятся на поиски зависимости энергии Гиббса от температуры и давления.

Блок-схема „Идеальный и реальный газы“

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

1. Молекулы не имеют собственного объёма, то есть представляют собой материальные точки.
2. Нет иных взаимодействий между молекулами, кроме столкновений, которые происходят по законам абсолютно упругих тел.
3. Энергия газа зависит только от температуры и вида газа.
4. Состояние газа строго подчиняется закону Менделёва — Клапейрона (для 1 моль):

$$pV = RT$$

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$U_{T_2} = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$S_{v=const} = R \ln V + K_s$$

$$S_{p=const} = -R \ln p + K_s$$

$$G = RT \ln p + K_G$$

РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

1. Молекулы имеют собственный объём.
2. Между молекулами существует взаимодействие — притяжение и на малых расстояниях — отталкивание.
3. Энергия зависит от температуры, объёма, давления и вида газа.
4. Состояние газа можно описать уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

Стандартное состояние вещества —

такое гипотетическое состояние, когда при той же температуре и давлении 1 атм. данный газ обладал бы свойствами идеального газа.

Фугитивность —

величина, которая является функцией концентрации, температуры, давления и связанная с различными термодинамическими свойствами так, как с этими свойствами в идеальных газах связано давление.

Коэффициент летучести — коэффициент, учитывающий взаимодействия между молекулами газа. Если взаимодействия нет, то $\gamma = 1$.

$$\gamma = \frac{f}{p}$$

Летучесть определяют, выражая ее через различные параметры реального газа:

$$f = P^2 / P_{ид}^2,$$

где P - действительное давление газа в данных условиях;

$P_{ид}$ - давление, которым обладал бы при данных температуре и объеме газ, если бы он был идеальным.

$$P_{ид} = RT / V, \quad \gamma = f / P = P / P_{ид} - \text{коэффициент активности.}$$

Для идеальных газов $P = P_{ид}$; $\gamma = 1$, тогда можно записать $f = \gamma P$, а

$$G = K_G + RT \ln P + RT \ln \gamma,$$

f и γ отражают совокупное влияние на G как ΔU , так и S , которые происходят при изменении давления газа.

Для расчета f и γ используют метод, основанный на принципе соответственных состояний. Согласно этому принципу, ряд одинаковых свойств, в том числе и γ реальных газов, оказывается равным при одинаковых значениях приведенной температуры τ и приведенного давления π .

При этом $\tau = T / T_{кр}$; $\pi = P / P_{кр}$, то есть γ - универсальная функция приведенных τ и π :

$$\gamma = f / P = \varphi(\pi, \tau).$$

Эта закономерность хотя и приближенная, но позволяет найти γ с точностью до 4%. Рассмотрим графики зависимости γ от π , по которым находят летучесть.

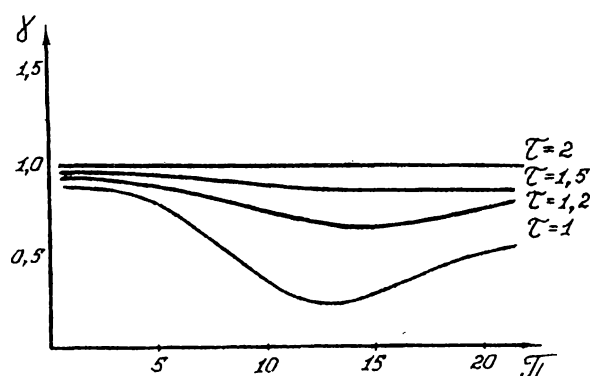


Рис. 18. Зависимость коэффициента активности γ от приведенного давления π при разных приведенных температурах τ

Например, нужно найти летучесть аммиака при $T = 500 \text{ K}$ и давлении 300 атмосфер.

Берем из справочника для аммиака $P_{кр.} = 111,6 \text{ атм}$, $T_{кр.} = 406 \text{ K}$;

$$\pi = P / P_{кр.} = 300 / 111,6 = 2,69; \quad \tau = T / T_{кр.} = 773 / 406 = 1,9.$$

Выбираем на графике кривую $\tau = 2$ и находим $\gamma = 0,90$ при $\pi = 2,69$, то есть летучесть $f = \gamma P = 0,9 \cdot 300 = 270 \text{ атм}$.

Как видно, f заметно отличается от P . Зная летучесть, можно рассчитать и ΔS , и ΔG .

Общие условия равновесия

Напомним, что при изучении термодинамических потенциалов мы уже касались критериев устойчивого равновесия систем. Суммируя эти критерии для разных случаев осуществления процесса, можно составить следующую таблицу

Постоянные параметры, характеризующие условия существования системы	Критерии возможности самопроизвольного течения процессов	Критерий равновесия
U и V	$dS > 0$, возрастание S	$dS=0$, $d^2S < 0$, $\max S$
H и P	$dS > 0$, возрастание S	$dS=0$, $d^2S < 0$, $\max S$
T и P	$dG < 0$, уменьшение G	$dG=0$, $d^2G > 0$, $\min G$
T и V	$dF < 0$, уменьшение F	$dF=0$, $d^2F > 0$, $\min F$
S и P	$dH < 0$, уменьшение H	$dH=0$, $d^2H > 0$, $\min H$
S и V	$dU < 0$, уменьшение U	$dU=0$, $d^2U > 0$, $\min U$

Проведем анализ некоторых условий равновесия $dF = dU - TdS$.

Критерием возможности протекания процесса является $dF < 0$, а условием равновесия $dF = 0$.

Поэтому

1) при отсутствии влияния энтропийного члена ($dS=0$) самопроизвольно могут происходить процессы, при которых уменьшается внутренняя энергия, то есть при $dU < 0$;

2) в изолированных системах, то есть при $U = const$, $dU = 0$, самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии, то есть при $dS > 0$.

В общем же случае dF определяется суммарным влиянием одновременного изменения внутренней энергии и энтропии.

Уменьшение внутренней энергии (U) может происходить за счет сближения частиц под действием сил взаимного притяжения (конденсация пара); синтеза молекул из атомов; образования более сложных веществ из менее сложных. При понижении температуры и давления влияние фактора возрастает.

Увеличение энтропии происходит в результате разъединения частиц под действием сил постоянного хаотического движения (испарение жидкости, плавление, разложение сложных частиц на простые, диффузия, образование растворов). Влияние этого фактора возрастает при повышении температуры.

Равновесие отвечает взаимной компенсации влияния этих двух противоположных воздействий. Критерии равновесия отражают диалектическое единство противоположностей.

Вопросы для самопроверки



1. Что называется характеристической функцией ?
2. Какие характеристические функции используются в термодинамике ?
3. Что понимают под термодинамическим потенциалом ?
4. Каков физический смысл свободной энергии Гельмгольца ?
5. Какую функцию называют изобарно-изотермическим потенциалом ? Каков физический смысл свободной энергии Гиббса ?
6. Как изменяются свободные энергии Гельмгольца и Гиббса при:
 - а) самопроизвольном процессе;
 - б) равновесии;
 - в) несамопроизвольном процессе ?

7. Каковы критерии самопроизвольного процесса:

- а) при $V, S = \text{const}$;
- б) при $P, S = \text{const}$;
- г) при $V, T = \text{const}$;
- д) при $P, T = \text{const}$?

8. Как записать термодинамические потенциалы через полные дифференциалы ?

9. Используя ответ из вопроса 8, выведите уравнения Максвелла ?

10. Запишите уравнения Гиббса-Гельмгольца для

- а) изохорно-изотермического процесса ,
- б) изобарно-изотермического процесса .

11. Как применить уравнения Гиббса-Гельмгольца к работе гальванического элемента ? Найдите, для чего еще можно использовать эти уравнения.

12. Какой газ называется идеальным ? Запишите уравнение состояния идеального газа, общее уравнение для определения

- а) энтальпии идеального газа,
- б) внутренней энергии идеального газа,
- в) энтропии в изохорных и изобарных условиях,
- г) свободной энергии Гельмгольца,
- д) свободной энергии Гиббса.

Почему эти уравнения неприменимы для реальных газов ?

13. Какое уравнение описывает состояние реального газа ? Какие поправки нужно вводить в уравнение состояния реального газа и по каким причинам ?

14. Что называется фугитивностью (летучестью) газа ? Для чего введена эта величина ?

15. От каких характеристик газов зависит фугитивность ?

16. Какому термодинамическому параметру идеальных газов соответствует фугитивность ?

17. Для чего нужен коэффициент летучести ?

18. Как рассчитать коэффициент летучести и фугитивность ?

19. Что такое химическое равновесие ? Какие значения (*min* или *max*) принимают характеристические функции в момент равновесия ?

Фазовые превращения индивидуальных веществ

*"Вытапливай воск, но сохраняй мед ..."
Козьма Прутков. Афоризмы.*

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса



В большинстве случаев вещества в зависимости от внешних условий (давление, температура) могут находиться в одном из агрегатных состояний: газовом, жидком, твердом. Переход вещества из одного состояния в другое возможен при изменении внешних условий. Известны примеры, когда вещества могут находиться одновременно в 3 агрегатных состояниях (при $0,1^\circ\text{C}$ и $4,6\text{ мм рт. ст.}$ вода: жидкость - лед - пар).

В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, находящихся в равновесии, возможны переходы вещества из одной фазы в другую. Переход вещества из жидкого состояния в газовое - парообразование; парообразование, происходящее только с поверхности жидкости, называется испарением. Переход из твердого состояния в газообразное - возгонка, или сублимация. Переход из газообразного состояния в твердое - сжижение, или десублимация. Переход из твердого состояния в жидкое - плавление, обратный процесс - отвердевание.

Все эти процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Переходы вещества из одной фазы в другую называются фазовыми переходами I рода, или превращениями агрегатных состояний.

Рассмотрим равновесный переход 1 моль вещества из одной фазы (1) в другую (2). Полагаем, что такой переход совершается при постоянных температуре и давлении, производится только работа расширения, поэтому

$$\delta Q = dU + \delta A; \quad dU = \delta Q - \delta A; \quad dS = \delta Q / T; \quad \delta Q = TdS;$$

$$\delta A = PdV; \quad dU = TdS - PdV;$$

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - P(V_2 - V_1); \quad U_2 - TS_2 + PV_2 = U_1 - TS_1 + PV_1;$$

$$G = U - TS + PV, \quad \text{то есть}$$

$$G_2 = G_1.$$

Изобарные потенциалы единицы массы чистого вещества, находящегося в двух фазах и в равновесии между собой, равны между собой.

Равны ли изохорные потенциалы F при равновесии одного вещества в 2 фазах в изобарно-изотермических условиях ?

$$\begin{aligned} F_1 &= U_1 - TS_1 & F_2 &= U_2 - TS_2 ; \\ (U_2 - TS_2 + PV_2) - (U_1 - TS_1 + PV_1) &= (F_2 + PV_2) - (F_1 + PV_1) = 0 ; \\ F_2 - F_1 &= -P(V_2 - V_1) = -A_{\max} . \end{aligned}$$

A_{\max} - максимальная работа процесса фазового перехода.

Изохорные потенциалы 2 равновесных фаз в изобарно-изотермических условиях не равны между собой, а разность их равна максимальной работе процесса перехода.

Возьмем полные дифференциалы для G моль вещества в 2 равновесных фазах:

$$\begin{aligned} G_1 &= U_1 - TS_1 + PV_1 ; & dG_1 &= dU_1 - TdS_1 - S_1dT + PdV_1 + V_1dP ; \\ G_2 &= U_2 - TS_2 + PV_2 ; & dG_2 &= dU_2 - TdS_2 - S_2dT + PdV_2 + V_2dP ; \\ & & dU &= TdS - PdV ; \\ & & dG_1 &= TdS_1 - PdV_1 - TdS_1 - S_1dT + PdV_1 + V_1dP ; \\ & & dG_2 &= TdS_2 - PdV_2 - TdS_2 - S_2dT + PdV_2 + V_2dP ; \\ & & dG_1 &= V_1dP - S_1dT ; \\ & & dG_2 &= V_2dP - S_2dT ; \\ & & dG_2 - dG_1 &= (V_2 - V_1)dP - (S_2 - S_1)dT \end{aligned}$$

До этого мы нашли, что $G_1 = G_2$ при таких давлении и температуре, при которых равновесие между фазами (1) и (2) сохраняется. При других давлении и температуре, если равновесие сохраняется, равны между собой уже изменившиеся изобарные потенциалы, то есть при

$$P + dP \text{ и } T + dT \quad G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2 .$$

Значит, $dG_1 = dG_2$, или $dG_2 - dG_1 = 0$.

Отсюда получаем $(V_2 - V_1)dP - (S_2 - S_1)dT = 0$, или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} .$$

Процесс перехода фаз мы рассмотрели как равновесный и изотермический , поэтому

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\lambda}{T},$$

где λ - теплота фазового превращения, поглощаемая при переходе 1 моль вещества из фазы (1) в фазу (2);

$V_2 - V_1$ - разность объемов, которые занимают 1 моль этих фаз (то есть разность мольных объемов).

Объединяя два последних уравнения, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)},$$

$$\lambda = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) = T \frac{dP}{dT} \Delta V.$$

Это уравнение Клапейрона-Клаузиуса приложимо ко всем фазовым переходам. dP/dT связывает изменение температуры и давления при условии равновесия между фазами.

Фазовые переходы I рода

Фазовыми переходами I рода называются такие фазовые переходы, которые характеризуются равенством изобарных потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе из одной фазы в другую (плавление, испарение, возгонка и обратные им процессы).

Внутренняя энергия и удельный объем, так же как и энтропия и объем, изменяются скачкообразно. Но в формулировке I и II начал термодинамики мы принимали, что внутренняя энергия и энтропия есть непрерывные и однозначные функции состояния.

Являются ли в случаях фазового перехода I рода энтропия и внутренняя энергия непрерывными функциями состояния системы? Да, и вот почему. Возьмем систему, состоящую сначала из некоторого количества льда при 0°C и 1 атм. Подведем теплоту, сохраняя постоянным давление. Система превращается в 2-фазную “лед-вода”, в которой по мере подвода теплоты масса льда непрерывно и постепенно убывает, а масса воды растет. Поэтому так же непрерывно и постепенно изменяются и свойства всей системы в целом (внутренняя энергия, энтропия и др.), а свойства одной из фаз изменяются в момент фазового перехода скачком.

Рассмотрим фазовые переходы I рода.

Плавление.

Теплота плавления всегда положительна в термодинамической системе знаков, то есть при доведении какого-либо вещества до температуры плавления нужно еще затратить количество $Q = \lambda_{пл}$.

При плавлении принимается, что V_1 равен мольному объему твердой фазы, V_2 - мольному объему жидкой фазы ($\lambda_{пл}$ - мольная теплота плавления).

Объем жидкости может быть больше, меньше, равен $V_{max} dP/dT$ характеризует изменение давления с температурой при фазовом переходе или, что чаще принимается, и более наглядно характеризует изменение температуры фазового перехода с ростом давления величина dT/dP .

Температура плавления может либо понижаться, либо повышаться, либо не изменяться с повышением давления.

Пример 1. Плотность твердого фенола 1072 кг/м^3 , жидкого - 1056 кг/м^3 , теплота его плавления $1,044 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$, температура замерзания $314,2 \text{ К}$. Вычислите dP/dT и температуру плавления фенола при $5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Решение. По уравнению Клапейрона-Клаузиуса рассчитываем dP/dT :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T(V_{жс} - V_{мс})} \quad \Delta V = \frac{1}{d_{жс}} - \frac{1}{d_{мс}} ;$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1,044 \cdot 10^5}{314,2 \cdot 0,014 \cdot 10^{-3}} = 2,373 \cdot 10^7 \text{ Па/К} ;$$

$$\frac{dT}{dP} = 4,214 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па} .$$

Чтобы вычислить температуру плавления при заданном внешнем давлении, принимаем, что dT/dP в интервале давлений $1,0132 \cdot 10^5 - 5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$ - величина постоянная, равная $4,214 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$.

Тогда

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 4,214 \cdot 10^{-8} \int_{P_1}^{P_2} dP ,$$

$$T_2 = 314,2 + 4,214 \cdot 10^{-8} \cdot 5,065 \cdot 10^7 = 316,33 \text{ К}$$

Ответ: $\frac{dP}{dT} = 2,373 \cdot 10^7 \text{ Па/К}$, $T_{пл} = 316,33 \text{ К}$.

Пример 2. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры для жидкого металлического цинка выражается уравнением:

$$\lg P = -\frac{6997}{T} - 1,2 \lg T + 12,247.$$

Вычислите теплоту испарения ($\Delta H_{исп}$) при температуре плавления ($692,7 \text{ К}$).

Решение. Теплоту испарения цинка при $692,7 \text{ К}$ рассчитаем по уравнению:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.н.}}{RT^2}.$$

Преобразуем его:

$$\Delta H_{исп} = \left(\frac{d \ln P}{dT} \right) RT^2.$$

Продифференцируем уравнение зависимости давления пара металлического цинка от температуры

$$\ln P = -\frac{6997 \cdot 2,3}{T} - 1,2 \ln T + 12,247 \cdot 2,3$$

и получим

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{6997 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T}; \quad \Delta H = \left(\frac{6997 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T} \right) \cdot RT^2.$$

Вычислим $\Delta H_{исп}$ при $692,7 \text{ К}$:

$$\Delta H_{исп} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,31 - 1,2 \cdot 8,31 \cdot 692,7 = 126,887 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: $\Delta H_{исп} = 126,887 \text{ кДж/моль}$.

Для подавляющего большинства веществ величина dT/dP положительна. Она отрицательна лишь для воды, висмута, таллия, германия, чугуна и др. (то есть в тех случаях, когда объем твердой фазы больше объема жидкой фазы).

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса без расчета позволит качественно определить, будет ли температура плавления уменьшаться или увеличиваться с ростом давления.

Испарение

Для процессов испарения уравнение Клапейрона - Клаузиуса связывает изменение давления насыщенного пара с температурой, а также изменение объема и теплоты процесса.

Теплота испарения положительна, если требуется сообщить теплоту системе извне.

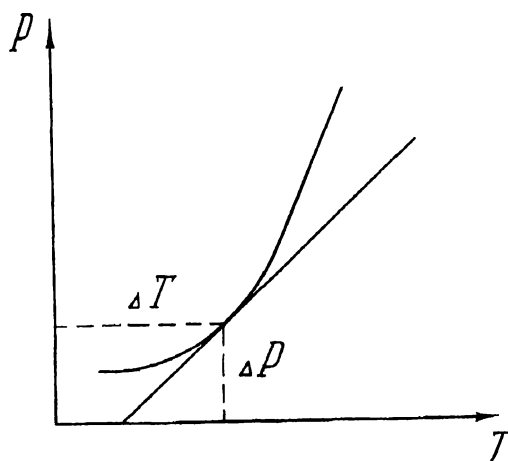


Рис. 19. Зависимость давления пара от температуры при испарении жидкости

Объем газа всегда больше объема жидкости (мольного или удельного) $V_2 > V_1$. Поэтому dT / dP или dP / dT всегда положительны, то есть температура испарения всегда повышается с ростом давления (рис.19). То же самое можно сказать и о процессе сублимации.

Давление насыщенного пара жидкости просто измеряется в широком интервале температур. Поэтому уравнение Клапейрона-Клаузиуса используют для определения $\lambda_{исп}$, предварительно определяя dP/dT . Для этого строят кривые $P=f(T)$ и по наклону касательной в нужной температуре T определяют dP/dT .

Для практики уравнение Клапейрона - Клаузиуса можно упростить. Так, в области невысоких температур и давления, далеких от критических, плотность жидкости во много сотен раз больше плотности пара, то есть обратная величина плотности - мольный или удельный объем пара намного больше объема жидкости, поэтому в уравнении Клапейрона-Клаузиуса объемом жидкости пренебрегают.

$$\lambda_{исп} = T \frac{dT}{dP} \cdot V_n$$

Считают, что пар подчиняется законам идеального газа. Это, конечно, вводит некоторые неточности:

$$V = \frac{RT}{P}; \quad \lambda_{\text{исп}} = T \frac{dP}{dT} \cdot RT \cdot \frac{1}{P} = \frac{RT^2}{dT} \cdot \frac{dP}{P} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT},$$

$$\lambda_{\text{исп}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}.$$

Проинтегрируем уравнение

$$d \ln P = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Теплота испарения зависит от температуры, но не сильно в области средних температур и давления, при которых и применяется данное уравнение (рис. 20).

Построим, например, кривую зависимости теплоты испарения воды от температуры:

t °C	0	20	50	100	200	300	350	370	374
Уд. тепл. испарения, кал/г	594,7	584,1	567,9	539,1	463,4	335,1	213,0	107,0	35,8

Видно, что в интересующем нас интервале температур удельная теплота слабо зависит от температуры. Отсюда еще одно допущение: удельная теплота в небольших интервалах температур является постоянной.

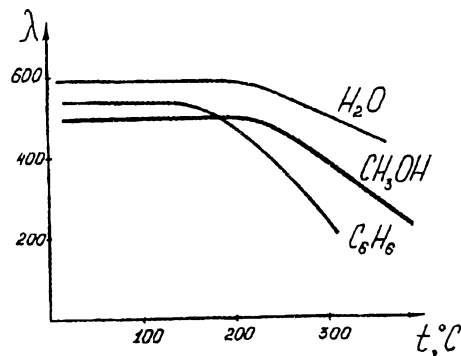


Рис. 20. Зависимость $\lambda_{\text{исп}}$ от температуры для некоторых жидкостей

Решим уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\ln P = \int \frac{\lambda_{\text{исп}}}{R} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT} + C,$$

C - const, связанная с изменением энтропии при испарении 1 моля вещества.

$$\lg P = -\frac{\lambda_{исп}}{2,3RT} + C, \text{ если } P=1, \quad \lg P=0, \quad C = \frac{\lambda_{исп}}{2,3RT} = \frac{\Delta S_{исп}}{2,3R}.$$

Исходное уравнение можно проинтегрировать в пределах от P_1 до P_2 и от T_1 до T_2 :

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\lambda_{исп}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad ; \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Это уравнение прямой, если выразить зависимость давления от температуры в координатах $\ln P = f(1/T)$ (рис. 21).

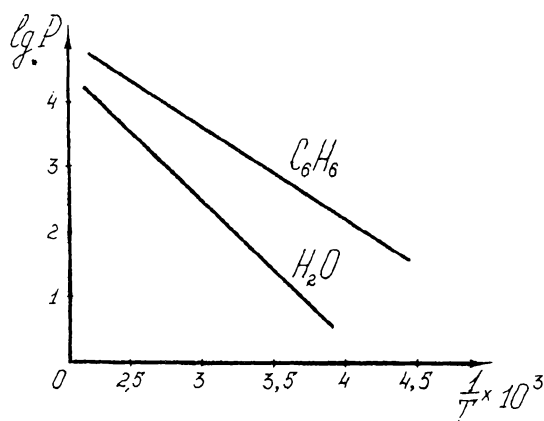


Рис. 21. Зависимость давления насыщенного пара от температуры в прямолинейных координатах

Уравнение содержит 2 константы $\lambda_{исп}$ и C . Если одна из них известна, то достаточно определить давление при одной температуре и можно рассчитать C . Это дает возможность расчета давления при других температурах и расчета температуры кипения при различных давлениях.

В тех случаях, когда неизвестна C , то необходимо знать давление при двух температурах и подставить их в уравнение. Получится система 2 уравнений и с 2 неизвестными. Найдя удельную теплоту испарения и C , можно уравнение использовать для определения давления при заданной температуре, и наоборот: для определения температуры, при которой давление достигнет заданного значения.

Вычисленные значения удельной теплоты испарения практически равны экспериментально найденным.

Пример 3. Зависимость давления насыщенного пара муравьиной кислоты (мм рт.ст.) от температуры выражается уравнениями:

для твердой фазы - $\lg P = 12.486 - 3160 / T$;

для жидкой фазы - $\lg P = 7.884 - 1860 / T$.

Вычислите координаты тройной точки.

Решение. Поскольку для равновесия фаз в тройной точке справедливо условие $P_{жс}^0 = P_{тв}^0$, приравняем приведенные уравнения и вычислим $T_{тр.т.}$ и $P_{тр.т.}$:

$12,486 - 3160 / T = 7,884 - 1860 / T$, откуда $T_{тр.т.} = 282,6 \text{ К}$.

Вычисляем $P_{тр.т.}$: $\lg P_{тр.т.} = 7,884 - 1860 / 282,6 = 1,302$,

откуда $P_{тр.т.} = 20 \text{ мм рт.ст.}$

Ответ: координаты тройной точки: $P_{тр.т.} = 20 \text{ мм рт.ст.}$ $T_{тр.т.} = 282,6 \text{ К}$.

Очевидно, что все рассуждения и выводы о процессах испарения вполне применимы и для процессов сублимации.

Пользование уравнением Клапейрона - Клаузиуса в интегральной форме

$\ln P = -\frac{\lambda}{RT} + C$ значительно облегчается тем, что существует закономерность, которую называют правилом Трутона.

Сопоставляя теплоты испарений различных жидкостей, Трутон в 1884 году нашел, что отношение молярных теплот испарения различных жидкостей к температурам их кипения есть величина постоянная и равна примерно 20-22 кал/моль-град.

Учитывая, что $\frac{\lambda_{исп}}{T_{исп}} = \Delta S_{исп}$, можно сформулировать правило: молярные энтропии испарения различных жидкостей в нормальных точках кипения одинаковы.

Это правило особенно хорошо выполняется для неполярных, неассоциированных (углеводороды) или слабополярных (простые симметричные эфиры) жидкостей. По правилу Трутона C в уравнении будет равна:

$$C = \frac{\lambda_{исп}}{R T_{исп}} = \frac{\Delta S_{исп}}{R} = \frac{20 - 22}{R}$$

Более точная закономерность выведена позднее русским ученым В. А. Кистяковским:

$$C = \frac{\lambda_{исп}}{R T_{исп}} \ln 82,7 T_{кип}$$

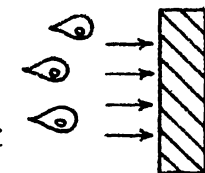
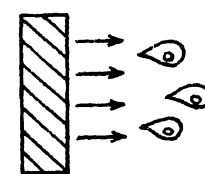
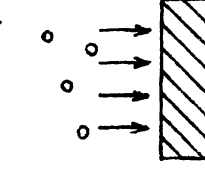
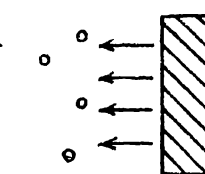
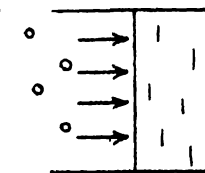
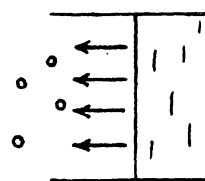
Сопоставим изменения энтропии испарения $\Delta S_{исп}$, вычисленные по Трутону и по Кистяковскому.

Вещество	Изменение энтропии испарения, кал/моль·град		
	по Трутону	по Кистяковскому	Экспериментальное
1	2	3	4
Неполярные газы и жидкости			
He	4,7	1,7	5,2
H ₂	10,9	14,7	10,6
N ₂	17,4	17,4	18,0
(C ₂ H ₅) ₂ O	21,4	20,1	21,1
HNO ₃	20,2	20,4	26,4
C ₆ H ₆	20,9	20,3	22,9
Hg	22,5	21,6	22,6
Сильно ассоциированные жидкости			
NH ₃	10,9	1,7	5,2
C ₂ H ₅ OH	17,4	14,7	10,6
CH ₃ OH	21,4	17,4	18,0
CH ₃ COOH	20,2	20,1	21,1
H ₂ O		20,4	26,4

Блок-схема „Фазовые переходы“

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ I РОДА

Парообразование Конденсация Сублимация Десублимация Плавление Отвердевание



НН. → Г.

Г. → НН.

МВ. → Г.

Г. → МВ.

МВ. → НН.

НН. → МВ.

$$\lambda = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) = T \frac{dP}{dT} \Delta V$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Фазовые переходы II рода

Рассмотрим некоторые понятия о фазовых переходах II рода. Для них характерно не только равенство изобарных потенциалов, но и равенство энтропии и объемов существующих в равновесии фаз. Иначе говоря, при фазовых переходах II рода отсутствуют теплота процесса и изменение объема при температурах превращения фаз. Это можно выразить так:

$$\Delta G = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = 0.$$

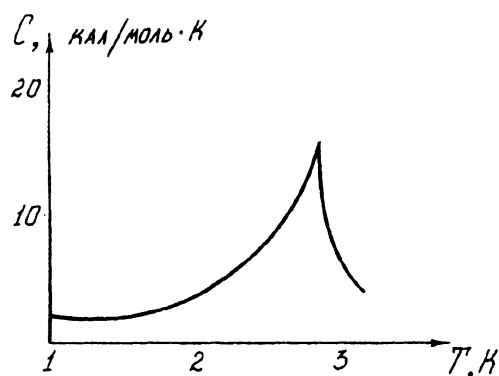


Рис. 22. Зависимость теплоемкости гелия от температуры

Рассмотрим экспериментальную кривую зависимости теплоемкости жидкости (*He*) от температуры вблизи абсолютного нуля (рис. 22). Теплоемкость изменяется скачкообразно, примерно при 2,2 К, где наблюдается превращение одной модификации в другую. Это превращение относится к фазовым переходам II рода и не сопровождается ни изменением объема, ни изменением энтропии. Единственное свойство, изменяющееся в момент фазового перехода II рода скачкообразно — это теплоемкость. (Надо отметить, что теплоемкость изменяется скачкообразно при температуре перехода и в фазовых переходах I рода.)

К фазовым переходам II рода относятся различные превращения, иногда сильно отличные друг от друга по своему характеру.

Для ферромагнитных тел (*Fe*, *Co* и их сплавы) характерно наличие так называемой точки Кюри. Это такая температура, выше которой ферромагнетики теряют ферромагнитные свойства. Оказалось, что в точке Кюри происходит фазовый переход II рода, при котором не изменяется ни объем, ни энтропия.

Еще один пример фазового перехода II рода — это превращение металла в сверхпроводники. При понижении температуры до определенного предела (это

очень близко к абсолютному нулю) электрическое сопротивление металла резко падает с какой-то заметной величины до 0 (то есть электропроводность становится равной бесконечности) (рис. 23).

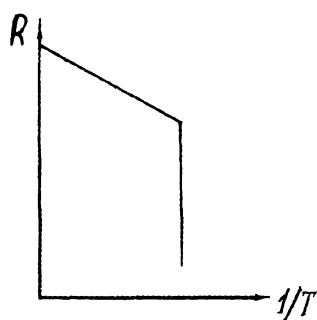


Рис. 23. Зависимость сопротивления металла от обратной температуры

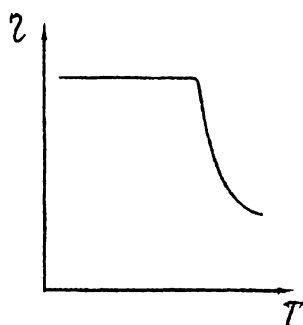


Рис. 24. Зависимость вязкости от температуры

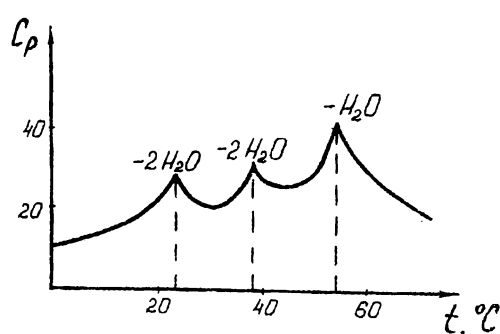


Рис. 25. График изменения теплоемкости $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от температуры

Следующий пример из области низких температур - это фазовые переходы II рода в жидких инертных газах, то есть явление сверхтекучести. Момент и температура этого перехода могут быть зафиксированы по резкому падению вязкости жидкого газа до 0 (рис. 24).

Классический пример фазового перехода II рода, который невозможно зафиксировать путем замера таких величин, как объем, потому что он не изменяется, и Q , так как $Q = 0$ - это процессы, протекающие в кристаллах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании в интервале 30-60 °C. Полученная экспериментально диаграмма изменения теплоемкости с температурой такова (рис. 25). При температуре первого максимума получают свободу вращения первые две молекулы кристаллизационной воды, при температуре второго максимума еще 2 молекулы воды и далее - последняя из пяти молекул.

Объем и энтропия системы при этом остаются без изменений, никаких тепловых эффектов не наблюдается. Единственным доказательством того, что что-то в системе происходит, является скачкообразное изменение теплоемкости.

К фазовым переходам II рода можно отнести также процессы распада и образования интерметаллических соединений в твердых неметаллических растворах.

Скачкообразно в этот момент, кроме теплоемкости, изменяется и электропроводность.

Вопросы для самопроверки



1. Какие агрегатные состояния вещества вы знаете ? От чего зависит агрегатное состояние ?
2. Какие фазовые превращения вы знаете ?
3. Каковы термодинамические условия существования вещества в 2 фазах, находящихся в равновесии между собой ?
4. Выведите уравнение Клапейрона-Клаузиуса ?
5. Приведите примеры фазовых переходов I рода. Чем характеризуются фазовые переходы I рода ?
6. Охарактеризуйте процесс испарения. Запишите для него уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его решение в определенных и неопределенных пределах интегрирования.
7. Сформулируйте правило Трутона и Кистяковского. Для каких веществ они выполняются ?
8. Приведите примеры фазовых переходов II рода. Чем они характеризуются ?
9. Рассмотрите фазовый переход II рода на примере ферромагнетиков. Что происходит в точке Кюри ?
10. Объясните при помощи уравнения Клапейрона-Клаузиуса, почему давление насыщенного пара над твердой фазой всегда растет при увеличении температуры ?
11. Объясните, почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический йод возгоняется ?

Задачи для самостоятельного решения



1. При $1,01 \cdot 10^5$ Па и температуре плавления 234,3 К жидкая ртуть имеет плотность 13,69 г/см³, а твердая - 14,19 г/см³. Рассчитайте температуру плавления ртути при давлении $3,78 \cdot 10^7$ Па, если теплота плавления равна 9,74 Дж/г.

(-36,6 °С)

2. При изменении внешнего давления температура кипения жидкости меняется. Какой из зависимостей

а) $\Delta H_{исп} = 62,5 \cdot 10^3 - 12,5 T$ (Дж);

б) $\Delta H_{исп} = 36,61 T + 19,14 \lg T$ (Дж);

в) $\Delta H_{исп} = 89,12 T$ (Дж)

можно выразить зависимость теплоты испарения от температуры кипения и почему ?

(Уравнением “а”)

3. До какого значения нужно снизить давление, чтобы температура кипения диэтиланилина упала до 463 К, если в нормальных условиях он кипит при 498 К, а средняя теплота его испарения 48,5 КДж/моль ?

($P = 5,2 \cdot 10^5$ Па)

4. Вычислите разность между давлением пара воды и льда при 272 К. Теплота плавления льда равна 334 Дж/г, $P_{льда} = P_{воды} = 610,48$ Па при 273,16 К.

($\Delta P = 5,998$)

5. При 268,2 К давление насыщенного пара твердого бензола 2279,8 Па, а над переохлажденным бензолом (жидким) 2639,7 Па. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре (пары бензола считать идеальным газом) .

($\Delta G = -326,18$ Дж/моль)

Термодинамика растворов

Что есть лучшего ? -
Сравня прошлое,
свести его с настоящим.
Козьма Прутков. Афоризмы

Общие сведения о растворах



Растворы - это фазы переменного состава, причем в определенных пределах состав этих фаз можно изменять непрерывно. Или **растворы** - это однородные, равномерные смеси, в которых одно вещество (или несколько) распределено в среде другого или других веществ. Если одно вещество распределено в другом в виде молекул (ионов, атомов), то такие растворы называются **молекулярными**, или **истинными**. Под такое широкое определение попадают не только жидкие, привычные для нас растворы, но и смеси газов, твердые растворы и т. д.

Процесс растворения - это не механическое распределение молекул или ионов одного вещества в другом, так как этот процесс большей частью связан с различными физическими, а часто и химическими взаимодействиями между компонентами растворов. Истинный раствор (молекулярный) однороден. Хотя молекулы растворенного вещества могут ассоциироваться между собой, то есть образовывать непрочные комплексы, а молекулы растворителя могут в свою очередь образовывать сольваты - непрочные комплексы между растворителем и растворенным веществом, все эти процессы не нарушают однородности раствора.

В противоположность молекулярным **коллоидные** растворы, состоящие из частиц, образованных большим количеством молекул или микрокристаллами, неоднородны, они микрогетерогенны.

Между молекулярными, или истинными, растворами и коллоидными системами нет резкой границы. Пример - растворы высокомолекулярных веществ.

Составные части раствора называют **компонентами**. Тот компонент, которого больше, называют растворителем, остальные компоненты - растворенные вещества. 50 %-й раствор спирта в воде можно назвать и 50 %-м раствором во-

ды в спирте. В том случае, если один из компонентов жидкость, а другой компонент твердый или газообразный, то растворителем считают жидкость.

Важной характеристикой раствора, или параметром его состояния, наряду с температурой, давлением и объемом, является концентрация, то есть количественные составляющие. Концентрацию можно выразить разными способами.

Условно примем следующие обозначения:

- весовые количества компонентов, выраженные в граммах, $W_1, W_2, \dots, W_i, \Sigma W_i$;
- число грамм-молекул компонентов $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \Sigma n_i$;
- объем раствора V , объемы его чистых компонентов V_1, V_2, \dots, V_i ; индекс "i" обозначает растворитель, если его можно четко выделить.

1. *Весовая (массовая) доля* W_i - масса компонента в единице массы раствора:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}.$$

2. *Весовой процент* p_i - масса компонента в 100 единицах массы раствора:

$$p_i = 100 W_i.$$

3. *Мольная доля* - число молей i -го компонента, отнесенное к сумме чисел молей всех компонентов:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

4. *Объемная доля* φ_i - это отношение объема данного компонента к объему всего раствора:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}.$$

Объемный процент равен $100 \varphi_i$.

Блок-схема

„Способы выражения концентрации растворов“

1. Весовая (массовая) доля —
масса компонента в единице массы раствора.
$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$
2. Весовой процент —
масса компонента в 100 единицах массы раствора.
$$P_i = 100 W_i$$
3. Мольная доля —
число моль i -го компонента, отнесенное к сумме чисел моль всех компонентов.
$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$
4. Объёмная доля —
отношение объёма данного компонента к объёму всего раствора.
$$\varphi_i = V_i / V$$
5. Молярность —
количество моль растворённого вещества в 1 литре раствора.
$$C_i = n_i / V_{\text{литры}}$$
6. Нормальность —
количество г-экв растворённого вещества в 1 литре раствора.
$$C_N = \frac{n_i}{\varepsilon_i \cdot V_{\text{литры}}}$$
7. Моляльность —
число моль компонента в 1000 г растворителя.
$$m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{P_{\text{р-ля}} \cdot M_{\text{р-ля}}}$$

Растворы —

фазы переменного состава; состав фаз можно менять непрерывно в определённых пределах;

или
однородные равномерные смеси, в которых одно вещество распределено в среде другого в виде молекул, ионов, атомов (истинные растворы).

Компоненты —

составные части раствора.

Растворитель —

компонент, содержащийся в растворе в большем количестве, чем другие компоненты.

Растворённые вещества —

все компоненты раствора, кроме растворителя.

5. *Мольно-объемная концентрация* - число молей компонента в единицах объема раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V}.$$

Если $V = 1$ л, то это будет *молярность*. Если число молей выразить в г-экв в 1 л – это будет *нормальность*.

6) *Моляльность* - число молей компонента в 1000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{n_i \cdot M_1}, \text{ где } M_1 - \text{молярная масса растворителя.}$$

Известны и некоторые другие способы выражения концентрации. Зная плотность раствора, можно перейти от весовых к объемным концентрациям и наоборот.

Термодинамические функции и химические потенциалы растворов

При внесении вещества в объем растворителя образование раствора происходит самопроизвольно. При постоянном давлении и температуре самопроизвольные процессы связаны с уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы G .

Рассмотрим диаграмму качественного изменения энергии Гиббса системы из двух веществ, одно из которых растворитель, другое растворенное вещество. Допустим, что оба этих вещества смешиваются между собой в любых соотношениях и оба они жидкости, (А - растворитель, В - растворенное вещество). Кривая изменения G системы от состава раствора (рис. 26) будет проходить так, что G системы в любой точке будет меньше, чем G компонентов А и В, вместе взятых в тех же соотношениях, но по отдельности (вне раствора), поэтому $\Delta G < 0$. Если компонент В - твердое вещество, то кривая изменения энергии Гиббса от состава представлена на рис. 27, где точка "Х" - насыщенный раствор. После этой точки G изменяется линейно до точки G_B . G_X - изобарный потенциал насыщенного раствора. При образовании пересыщенного раствора кривая идет по пути $G_X - G_{B_T}$, и пересыщенный раствор неустойчив.

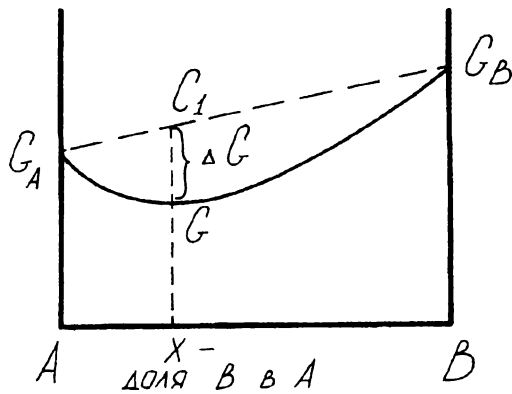


Рис. 26. Диаграмма изменения энергии Гиббса от состава раствора (А и В - жидкости)

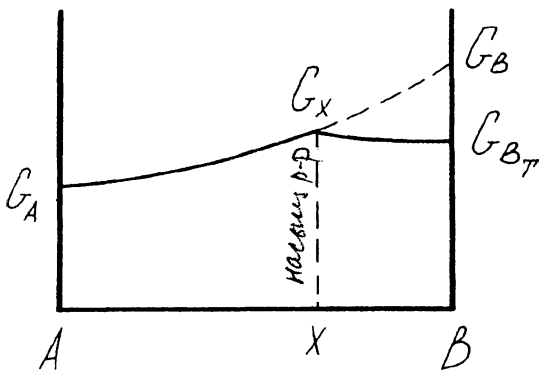


Рис. 27. Диаграмма изменения энергии Гиббса от состава раствора (А - жидкость, В - твердое вещество)

Величина G раствора зависит от количества взятого раствора, то есть от его массы, а также является функцией состава раствора, то есть массы его компонентов, температуры и давления.

Какова же количественная связь термодинамических функций раствора с его составом ? Каков вид зависимости термодинамических потенциалов для открытых систем с переменным числом молей компонентов с переменной массой ? Это важно знать, так как химические процессы идут с изменением числа молей компонентов.

Запишем уравнение I закона термодинамики:

$$dU = \delta Q - \delta A .$$

Поскольку следует признать, что внутренняя энергия растворов зависит не только от поглощения и выделения системой теплоты и совершения ею работы, но и от состава раствора, то, следуя Гиббсу, уравнение I закона термодинамики нужно расширить и, включив в него члены, учитывающие массы компонентов раствора, записать в таком виде:

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

где n_1, n_2 - массы компонентов раствора, выраженные числом молей;

μ_1, μ_2 - коэффициенты пропорциональности между U и n ,

то есть $\mu_i dn_i$ показывает, как изменяется U за счет изменения массы (мольной доли компонента i при прочих равных условиях). Если она изменяется на 1 , то внутренняя энергия изменяется на μ , если на n , то внутренняя энергия изменяется на μn_i , если же эта доля изменяется на dn_i , то есть какую-то долю от n_i , то и внутренняя энергия изменяется на какую-то долю от μ_i , то есть на $\mu_i dn_i$:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i;$$

$$F = U - TS; \quad dF = dU - TdS - SdT$$

Подставим в это выражение значение dU :

$$dF = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i - TdS - SdT;$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

Это выражение полного дифференциала F .

Если зафиксировать значения V, T , а также все n , кроме одного, то есть примем их постоянными, то для i -го компонента

$$(dF)_{V, T, n_j} = \mu_i (dn_i)_{V, T, n_j}$$

или

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j}.$$

μ_i - химический потенциал - это частная производная изохорного потенциала по массе i -го - компонента при постоянных объеме, температуре и концентрации остальных компонентов раствора, то есть эта та часть F , которая приходится на долю данного компонента i с концентрацией n_i , то есть это мольный изохорный потенциал данного компонента.

$$G = H - TS = F + pV = U - TS + pV;$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp.$$

Подставим $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$ и получим:

$$dG = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i - TdS - SdT + pdV + Vdp ;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i .$$

При фиксированных значениях давления, температуры и всех n , кроме n_i

$$(dG)_{P,T,n_j} = \mu_i (dn_i)_{P,T,n_j}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

μ_i - частная производная G по массе i -го - компонента при постоянных давлении и температуре и концентрации всех компонентов, кроме i -го.

Полученные выражения, связывающие G и F и химические потенциалы i -го компонента этой системы, позволяют дать следующее определение μ :

Химический потенциал - это прирост изохорного (при постоянном объеме) или изобарного (при постоянном давлении) потенциалов при добавлении одного моля какого-нибудь компонента к бесконечно большому количеству раствора, находящемуся при постоянной температуре и концентрации других компонентов раствора. (Почему бесконечно большой объем раствора ? Это связано с тем, что только в этом случае добавление в раствор одного моля другого компонента не изменит объема раствора, а, значит, и концентраций других компонентов.)

Уравнение для μ можно вывести и из выражения

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i .$$

Принимая, что объем, энтропия и все n , кроме n_i , постоянны, можно записать

$$(dU)_{V,S,n_j} = \mu_i (dn_i)_{V,S,n_j} \quad \text{или} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j}$$

Аналогичное выражение можно получить и с помощью энтальпии:

$$H = U + pV ;$$

$$dH = dU + pdV + Vdp ;$$

$$dH = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + pdV + Vdp ; \quad dH = TdS + \sum \mu_i dn_i + Vdp ;$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j};$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

Если в системе имеются другие переменные, кроме p, T, V, n , то выражение μ должно быть записано с учетом постоянства этих переменных. Например, если в системе имеются электрические заряды, а система гетерогенна, имеется поверхность раздела фаз, то в число фиксирующих величин включают и величину заряда ε и поверхность фазы δ , то есть

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, \delta, \varepsilon, n_j}$$

Уравнение Гиббса-Дюгема

При выводе выражения для μ как функции G нашли

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad p, T = \text{const}.$$

Интегрируя, считаем, что состав системы одинаков:

$$G = \sum \mu_i n_i + \text{const} \quad (n_i=0, G_i=0, \text{const}=0).$$

Отсюда видно, что G является функцией 2 факторов: фактора емкости (или экстенсивности) имеющих масс компонентов растворов (n_i) и фактора интенсивности, которым является химический потенциал, то есть μ - это изобарный потенциал системы или фазы, приходящейся на 1 моль этого компонента (парциальный, или мольный G), μ_i - это фактор силы, который усредняется в самопроизвольных процессах, а n_i суммируется.

Выведем соотношение между химическими потенциалами двух компонентов, если система бинарна, то есть состоит из этих 2 компонентов (так называемое уравнение Гиббса-Дюгема):

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i.$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad \text{при} \quad P, T, n_j = \text{const}.$$

Возьмем полный дифференциал G из уравнения

$$G = \sum \mu_i n_i$$

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i dn_i + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i,$$

$$\sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i.$$

Это равенство справедливо только в том случае, если $\sum n_i d\mu_i = 0$.

Если бинарный раствор, то $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$;

$$n_1 d\mu_1 = -n_2 d\mu_2;$$

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1,$$

где x_1, x_2 - мольные доли компонентов в одном моле раствора.

Условия равновесия двух фаз

Полученное уравнение называется уравнением Гиббса-Дюгема, оно связывает между собой значения μ для разных компонентов раствора.

Предположим, что имеется гетерогенная система, и один компонент входит в разные фазы этой гетерогенной системы (например, водный раствор NaCl с избытком соли в виде осадка). Здесь NaCl входит в состав 2 фаз: жидкой и твердой.

Химический потенциал компонента используют для характеристики возможности перехода данного компонента из одной фазы в другую путем испарения, растворения, кристаллизации, химического взаимодействия и так далее, где он является фактором интенсивности.

Выведем соответствующее выражение, которое позволит судить по величине и знаку μ о способности перехода определенной массы компонента из одной фазы в другую. Для примера возьмем систему, где имеются две фазы (1) и (2), а также имеется масса какого-либо компонента n_i ; доля этой массы, которая может перейти из фазы в фазу dn_i . Переход этой массы при равновесных условиях и постоянных

давлении и температуре обуславливает изменение G . При этом dG складывается из изменения G в первой и второй фазах, то есть

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} + \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)}$$

Так как какая доля массы n_i из фазы (1) исчезнет, такая же доля этой массы n_i в фазе (2) появляется, можно записать

$$dn_i^{(2)} = - dn_i^{(1)}.$$

При равновесии $dG=0$, то есть

$$\mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} + \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} = 0 \quad \text{или}$$

$$\mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} dn_i^{(2)} = 0.$$

$$\mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} = \mu_i^{(1)} dn_i^{(2)}, \quad \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(1)}.$$

Из полученного выражения видно, что химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии, равны между собой. Это - важное правило для химических и фазовых равновесий. Его можно распространить и на более сложные системы, записать для любого состава и систем в виде

$$\left(\sum \mu_i dn_i = 0 \right)$$

и сформулировать так: **алгебраическая сумма произведения химического потенциала компонентов на изменение числа молей их при достижении процессом равновесия равна нулю.**

При отсутствии равновесия, как известно, $dG < 0$.

$$dG = \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} dn_i^{(2)} = dn_i^{(2)} (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}).$$

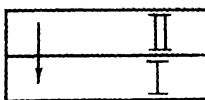
При отсутствии равновесия и самопроизвольном протекании процесса

$$dG = dn_i^{(2)} (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) < 0.$$

Проанализируем это выражение. Предположим, что

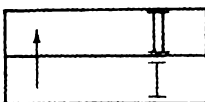
$$\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} > 0, \quad \text{тогда} \quad dn_i^{(2)} < 0$$

$$\text{или} \quad \mu_i^{(2)} > \mu_i^{(1)}:$$



Это означает, что если во второй фазе химический потенциал компонента больше, чем в первой, то этот компонент переходит из второй фазы в первую, то есть его концентрация во второй фазе уменьшится ($dn_i^{(2)} < 0$).

Если $\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} < 0$, то есть $\mu_i^{(2)} < \mu_i^{(1)}$, то $dn_i^{(2)} > 0$, и если химический потенциал компонента во второй фазе меньше, чем в первой, то вещество будет переходить из первой фазы во вторую, его концентрация во второй фазе увеличится:



Таким образом, компонент самопроизвольно переходит из фазы, где его химический потенциал больше, в фазу, где его химический потенциал меньше. Переход будет осуществляться до тех пор, пока химические потенциалы компонента в обеих фазах не сравняются.

Отсюда общее условие возможности самопроизвольного протекания процессов, которое мы записывали как $dG < 0$, можно записать так:

$$\sum \mu_i dn_i < 0.$$

Сформулируем это условие: *алгебраическая сумма произведения химического потенциала компонентов на изменение числа их молей для самопроизвольно протекающих процессов меньше нуля.*

Уравнение Дюгема-Маргулеса

Идеальными растворами газов называют смеси таких газов, к которым применимы уравнения состояния идеальных газов, в частности уравнение Менделеева-Клапейрона. Внутренняя энергия идеальных смесей газов есть величина аддитивная, то есть внутренняя энергия смеси равна сумме внутренней энергии компонентов:

$$U = \sum n_i U_i^0,$$

где U_i^0 - внутренняя энергия чистого компонента;

n_i - его мольная доля.

Иначе говоря, парциальные внутренние энергии компонентов равны внутренним мольным энергиям чистых газов.

Так же и для энтропии:

$$S = \sum n_i S_i.$$

Энтропия моля идеального газа

$$S_i = S_i^0 + \int_0^T C_{p_i} dT + R \ln V_i = S_{i(T)} + R \ln V_i,$$

где $S_{i(T)}$ - сумма всех членов, отражающих зависимость S от T ;

V_i - объем, приходящийся на 1 моль компонента.

Для смеси $S = \sum n_i S_i$, а концентрация компонента $C_i = \frac{n_i}{V}$, так как

$$p_i V = n_i RT, \quad \text{то} \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \quad C_i = \frac{P_i}{RT}.$$

Для идеального газа $p_i = 1$; $\ln p_i = 0$; $\mu_i = K_{Gi} = \mu_i^0$

$$G = K_G + RT \ln P \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i;$$

$$G_i = K_{Gi} + RT \ln P_i \quad P_i = C_i RT;$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + RT \ln RT = \mu_i^0 + RT \ln C_i;$$

Закон Дальтона $P_i = P_{\text{об}} N_i$; $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_{\text{об}} + RT \ln N_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$;

$$\mu = g_i'(T) + RT \ln P_i; \quad \mu_i = g_i'(T, P) + RT \ln X_i$$

(X_i = моль компонента/моль раствора).

Эти выражения дают величину химического потенциала компонента идеальной смеси. Здесь $g_i(T)$ - химический потенциал компонента при концентрации $C = 1$; $g_i'(T, p)$ - то же при $p_i = 1$ атм. Члены $g'(T)$, $g'(T, p)$ не равны друг другу, и их абсолютные величины не известны, как не известны величины U_i^0 .

По аналогии с уравнением для химического потенциала идеальных смесей можно записать и выражения для химических потенциалов *смесей реальных газов*. Для смесей реальных газов уравнение Менделеева-Клапейрона, как известно, не выполняется, поэтому зависимость давления от объема значительно сложнее. Необходимо знать уравнение состояния данного компонента и поведение его в смеси, а также уравнение состояния всей смеси. Уравнения состояния смеси реальных газов довольно сложны, а уравнения состояния компонентов таких смесей еще сложнее, так как должна учитываться неидеальность как всей смеси, так и каждого из компонентов. Все это приводит к тому, что выражения для химического потенциала реальных газовых смесей очень громоздки и пользование ими затруднительно.

Избежать всех осложнений можно, применяя вместо давлений и концентраций летучесть этих компонентов. При этом выражение для химического потенциала можно записать как

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i,$$

где f_i - летучесть данного компонента, то есть, по аналогии с парциальным давлением, это парциальная летучесть.

При $p \rightarrow 0$ $f_i \approx p_i$, то есть газ при сильном разведении становится по поведению аналогичен идеальному. Для неидеального газа

$$f = \gamma p, \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f = \mu_i^0 + RT \ln p + RT \ln \gamma;$$

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1;$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln f_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln f_1;$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln f_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln f_2;$$

$$RT d \ln f_2 = -\frac{n_1}{n_2} RT d \ln f_1; \quad d \ln f_2 = -\frac{n_1}{n_2} d \ln f_1.$$

Это - уравнение Дюгема-Маргулеса.

Выведем уравнение Дюгема-Маргулеса другим путем:

$$S = \sum n_i S_{i(T)} - R \sum n_i \ln C_i \quad \text{или} \quad S = \sum n_i S'_{i(T)} - R \sum n_i \ln P_i.$$

Для идеальной смеси газов изохорный потенциал

$$F = U - TS = \sum n_i U_i^0 - T \sum n_i S_{i(T)} + RT \sum n_i \ln C_i$$

или

$$F = \sum n_i U_i^0 - T \sum n_i S_{i(T)} + RT \sum n_i \ln P_i.$$

Найдем выражение для химического потенциала компонента идеальной

смеси газа:

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = U_i^0 - T S_{i(T)} + R T \frac{\partial (\sum n_i \ln C_i)}{\partial n_i} = \\ &= U_i^0 - T S_{i(T)} + R T \frac{\partial (\sum n_i \ln \frac{n_i}{V})}{\partial n_i} \quad \left(C_i = \frac{n_i}{V} \right). \end{aligned}$$

(Дифференцируется только один член суммы, содержащий n_i .)

$$\frac{\partial (n_i \ln n_i - n_i \ln V)}{\partial n_i} = \ln n_i + \frac{n_i}{n_i} - \ln V = \ln \frac{n_i}{V} + 1 = \ln C_i + 1,$$

поэтому $\mu_i = U_i^0 - T S_{i(T)} + RT \ln C_i + RT$.

Объединив в уравнении все члены, не зависящие от концентрации, получим

$$\mu_i = g_{i(T)} + RT \ln C_i.$$

Для идеального бинарного раствора мы ранее нашли, что

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0.$$

Дифференцируя $\mu_i = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln f_i$, находим

$$d\mu_i = RT d \ln f_i; \quad n_1 d \ln f_1 = -n_2 d \ln f_2; \quad \text{откуда} \quad d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2,$$

то есть получим уравнение Дюгема-Маргулеса, аналогичное уравнению Гиббса-

Дюгема, - $d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2$. Правило о том, что химический потенциал раствора

(или любой системы) при ее равновесии имеет одну и ту же величину в различных фазах, было выведено без каких-либо допущений об идеальности или неидеальности смесей, поэтому оно распространяется на любые системы, в том числе и на такие, где в одной фазе компонент может быть идеальным, а в другой не идеальным, и надо пользоваться в первом случае величинами p , а во втором f .

Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля. Закон Генри

Давление насыщенного пара - важная характеристика растворов. С его величиной можно связать химический потенциал данного компонента и найти другие свойства.

Равновесие при испарении в закрытом сосуде достигается при равенстве скоростей испарения и конденсации. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, при данных температуре и давлении, называют *насыщенным паром*. Давление этого пара называют *давлением насыщенного пара*.

Давление насыщенного пара не зависит от количества взятой жидкости, количества пара и даже от наличия в газовой фазе других молекул, инертных к данному пару. В этом случае речь идет о парциальном давлении насыщенного пара.

Газовая фаза при испарении не чистого вещества, а раствора в общем случае будет содержать все компоненты раствора. Поэтому общее, суммарное давление насыщенного пара над раствором будет суммой парциальных давлений компонентов.

Вспомним, что парциальное давление p_i какого-либо компонента можно определить как

$$p_i = p_{об} \cdot N_i^{газ} ,$$

где $p_{об}$ - общее давление газовой фазы, а $N_i^{газ}$ - мольная доля i -го компонента в газовой фазе.

$$p_1 V = n_1 R T ; \quad p_2 V = n_2 R T ; \quad p_{об} V = (n_1 + n_2) R T ;$$

$$\frac{p_1 V}{p_{об} V} = \frac{n_1 R T}{(n_1 + n_2) R T};$$

$$p_1 = p_{об} \frac{n_1}{(n_1 + n_2)} = p_{об} N_1^{заз}; \quad p_2 = p_{об} N_2^{заз};$$

$$p_1 = p_{об} N_1^{заз} = p_{об} (1 - N_2^{заз});$$

$$p_1 + p_2 = p_{об} (1 - N_2^{заз}) + p_{об} N_2^{заз} = p_{об} - p_{об} N_2^{заз} + p_{об} N_2^{заз} = p_{об};$$

$$p_1 + p_2 = p_{об}.$$

Если один из компонентов раствора нелетуч, то он отсутствует в газовой фазе, то есть его доля $N_i^{заз} = 0$ и его $p_i = 0$. В этом случае давление насыщенного пара определяется только летучим компонентом. (Давление общее равно давлению летучего компонента.)

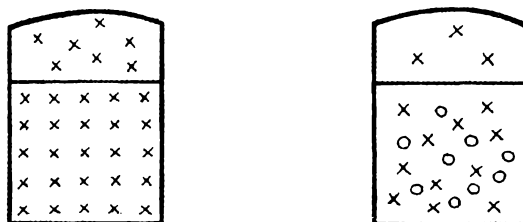


Рис. 28. Схема испарения растворителя и раствора

При растворении какого-либо вещества мы понижаем концентрацию молекул растворителя в объеме и на поверхности, то есть уменьшаем количество молекул растворителя, вылетающих в газовую фазу в единицу времени (рис. 28). Поэтому равновесие между жидкостью и паром установится при меньшем давлении насыщенного пара. В случае нелетучего компонента $p_i^{пара} = p_{общ}$

Из схемы испарения легко установить, что, чем больше концентрация нелетучего компонента, тем ниже парциальное и общее давление.

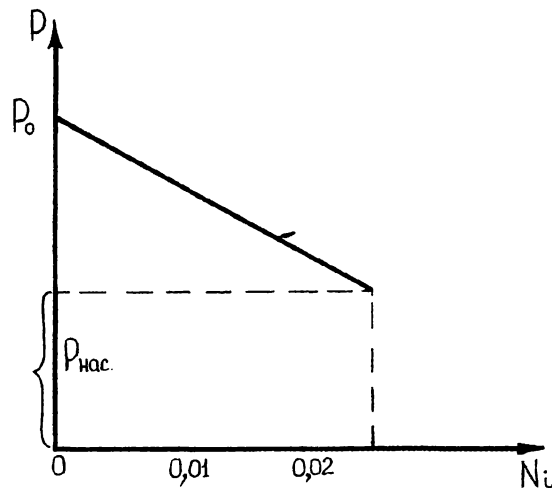


Рис. 29. Зависимость давления насыщенного пара от мольной доли нелетучего компонента

Таким образом, в случае растворов $p_{об}$ и p_i определяются не только p , T , но и составом раствора (рис. 29). Если раствор бинарный, то тогда при постоянных давлении и температуре состав и давление пара зависят от одной переменной - концентрации одного из компонентов. Удобная мера концентрации компонента - его

мольная доля $N_j = \frac{n_j}{\sum n_i}$ (n - количество молей).

Если N_A - мольная доля компонента A , то очевидно, что мольная доля компонента B будет равна $N_B = 1 - N_A$. При неограниченно смешивающихся компонентах раствора мольная доля одного из компонентов изменяется от 0 до 1.

Закон Рауля. Пусть A - растворитель; B - растворяемое вещество. Когда оба компонента летучи, то пар включает оба компонента, а общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений: $p = p_A + p_B$. Парциальные давления будут определяться концентрацией каждого из соответствующих компонентов.

Считая, что в простейших случаях, когда между компонентами раствора нет заметного взаимодействия (сольватации и др.), компоненты близки по химической природе, парциальное давление пара компонента A прямо пропорционально его мольной доле N_A в растворе: $p_A = k \cdot N_A$. При $N_A = 1$, для чистого компонента A $p_A = p_A^0$, то есть давление насыщенного пара чистого растворителя, и если $p_A^0 = k$ тогда $p_A = p_A^0 \cdot N_A$ (закон Генри-Рауля).

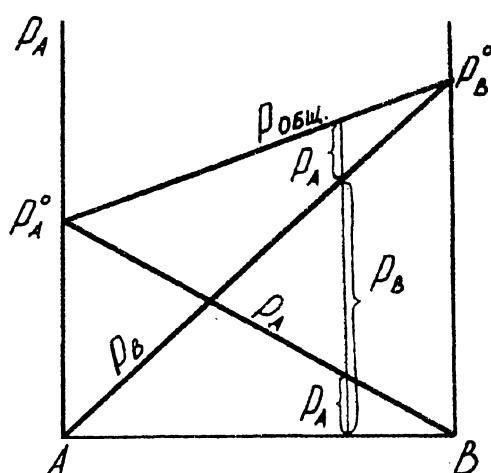


Рис. 30. Диаграмма состав-давление насыщенного пара

Применительно к компоненту B запишем $p_B = p_B^0 \cdot N_B$. Диаграмма зависимости p_A , p_B , $p_{\text{общ.}}$ от состава представлена на рис. 30. Учитывая, что

$$N_A + N_B = 1 \quad N_A = 1 - N_B \quad p_A = p_A^0 \cdot N_A = p_A^0 (1 - N_B) ;$$

$$p_A = p_A^0 (1 - N_B) ; \quad p_A = p_A^0 - p_A^0 \cdot N_B ; \quad N_B = \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} ;$$

$p_A^0 - p_A$ - это понижение давления пара,

$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$ - относительное понижение давления пара .

Таким образом, формулируем правило: **Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (второго компонента).**

Это определение и есть закон Рауля (1886 г.). Например, получены следующие данные для раствора маннита в воде при 20 °C .

N_B	$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$	N_B	$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$
0,001752	0,001756	0,01058	0,01064
0,003551	0,003512	0,01409	0,01416
0,007060	0,007019		

Закон Рауля приложим в написанной форме лишь к таким системам, пар которых ведет себя как идеальный газ, а между компонентами раствора нет какого-либо заметного взаимодействия. Причины отклонений от закона Рауля сольватация, гидратация, диссоциация. Кроме того, могут быть и процессы химического взаимодействия между компонентами, это тем более приводит к отклонению от закона Рауля.

Рассмотрим давление насыщенного пара в простейшей бинарной системе, состоящей из летучих компонентов. Если компоненты близки между собой по свойствам, величине и строению молекул, то они либо не образуют между собой ассоциатов, либо не меняют степени своей ассоциации при образовании раствора. Поскольку в этом случае при образовании раствора тепловых эффектов нет, то и теплота испарения каждого из компонентов такая же, как и чистого компонента. Для растворенного вещества, летучего в данных условиях, можно записать

$$p_B = k N_B, \quad k - \text{коэффициент Генри.}$$

Парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле. Это закон Генри (1805 г.).

В случае идеального раствора $k = p_B^0$, $p_B = p_B^0 N_B$. Это объединенный закон Генри-Рауля. Различие между этими законами в том, что закон Генри устанавливает только линейную связь между p_B и N_B , а закон Рауля дает возможность расчета p_B по p_B^0 и N_B .

Закон Генри выводится термодинамически.

При равновесии $G = \min$, $\Delta G = 0$, что достигается взаимной компенсацией изменения μ . Если речь идет о 2-фазной системе жидкость-пар, то равновесие выражается равенством

$$\begin{aligned}\mu_{жс} &= \mu_n \cdot \\ \mu_{жс} &= \mu_{жс}^0 + RT \ln N ; & \mu_n &= \mu_n^0 + RT \ln p ; \\ \mu_{жс}^0 + RT \ln N &= \mu_n^0 + RT \ln p ; & RT \ln p - RT \ln N &= \mu_{жс}^0 - \mu_n^0 ; \\ RT \ln \frac{P}{N} &= \mu_{жс}^0 - \mu_n^0 ; & \ln \frac{P}{N} &= \frac{\mu_{жс}^0 - \mu_n^0}{RT} = \ln K ; & \frac{P}{N} &= K ;\end{aligned}$$

$p = k N$ - закон Генри.

Общее давление пара раствора равно сумме парциальных давлений.

$$\begin{aligned}p &= p_A + p_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B & N_A &= 1 - N_B ; \\ p &= p_A^0 (1 - N_B) + p_B^0 N_B = p_A^0 - p_A^0 N_B + p_B^0 N_B = p_A^0 + N_B (p_B^0 - p_A^0) ; \\ p &= p_A^0 + N_B (p_B^0 - p_A^0) .\end{aligned}$$

Видно, что как p_A , p_B , так и p являются линейными функциями N_B . Это сильно упрощенная схема, но она часто выполняется (например, для систем бензол - толуол; гексан - гептан).

Системы, в которых соблюдается закон Генри-Рауля называют простейшими, или идеальными растворами.

Для идеальных растворов применимы все те же формулы для расчета химических потенциалов, что выведены для идеальных газов.

$$\begin{aligned}\text{Для А:} \quad \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln p_A \\ p_A &= p_A^0 N_A & \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln p_A^0 + RT \ln N_A ; \\ G_A &= K_{GA} + RT \ln p_A^0 .\end{aligned}$$

G_A - изобарный потенциал чистого компонента А в состоянии как насыщенного пара, так и в жидкости, так как при равновесии

$$\begin{aligned}G_A^{пар} &= G_A^{жс} & \text{отсюда} \\ \mu_A &= G_A + RT \ln N_A ; & \mu_B &= G_B + RT \ln N_B .\end{aligned}$$

Так как химические потенциалы компонентов системы при ее равновесии равны, то полученные выражения годятся как для жидких, так и для газовых фаз.

Эти рассуждения можно было отнести к любому числу компонентов, и, очевидно, химический потенциал данного компонента в простейших системах зависит только от относительного содержания этого компонента и не зависит от вида и относительного содержания других компонентов.

Для смесей идеального газа мы ранее получили, что

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i.$$

Видно, что, по сути дела, это совпадает с тем выражением, которое мы получили для жидких растворов, то есть химические потенциалы компонентов жидкого и газообразного растворов находятся в одинаковой зависимости от их состава.

Наблюдаемые отклонения от идеальности часто связаны с тем, что пары не подчиняются законам идеального газа, особенно в области больших парциальных давлений по каждому из компонентов.

В этом случае вместо давлений целесообразно воспользоваться летучестью. Поэтому закон Рауля можно записать не только так:

$$p_A = p_A^0 N_A ; \quad \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B , \quad \text{но и так:} \quad f_A = f_A^0 N_A ; \quad \frac{f_A^0 - f_A}{f_A^0} = N_B .$$

Поэтому в дальнейшем понятие идеальных, или совершенных, растворов было расширено, и к ним теперь относят все системы, которые подчиняются закону Рауля. При образовании идеального раствора не выделяется и не поглощается теплота, то есть $\Delta H = 0$, $H = \sum n_i H_i$, и не изменяется объем, то есть он является суммой объемов $\Delta V = 0$, $V = \sum n_i V_i$, энтальпия и объем являются аддитивными свойствами.

В то же время раз процесс этот самопроизвольный, то он должен сопровождаться уменьшением G ($\Delta G < 0$) и возрастанием S ($\Delta S > 0$).

Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля

Реальные растворы по своим свойствам отличаются от идеальных, поэтому в них не соблюдается, в частности, закон Рауля. Парциальные давления (или летучести) в случае реальных растворов могут быть как больше, так и меньше, чем соот-

ветствующие p_i , f_i , которые можно ожидать на основе закона Рауля. Для реальных растворов $\Delta V \neq 0$, $\Delta H \neq 0$.

Отклонения давления пара от линейной зависимости в сторону больших значений называют *положительными* (общее давление пара больше аддитивной величины).

Отклонения давления пара от линейной зависимости в сторону меньших значений, когда общее давление пара меньше аддитивной величины, называют *отрицательными*.

Интересно, что знак отклонений как парциальных, так и общих давлений компонентов обычно одинаков и соблюдается таковым во всей области составов для данной системы.

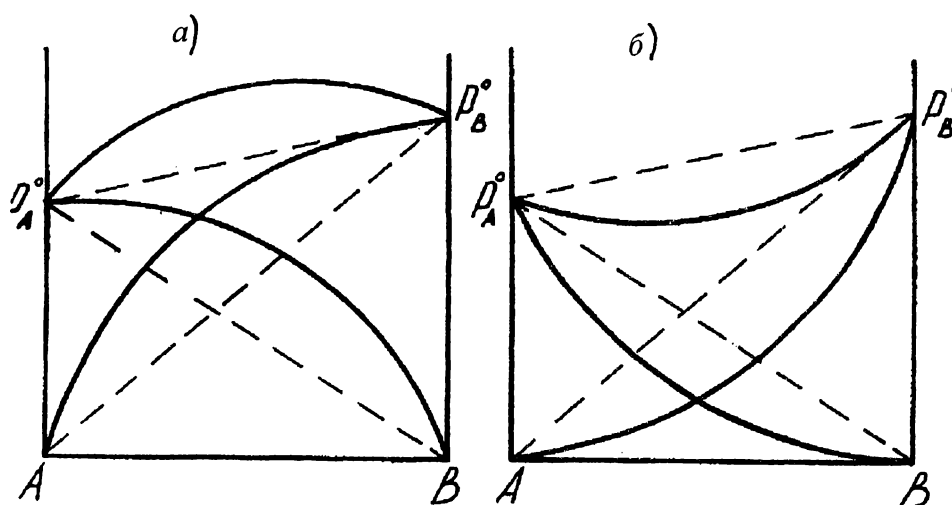
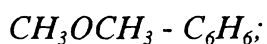
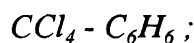
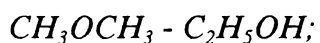


Рис. 31. Диаграмма давления насыщенного пара - состав для систем с положительным отклонением от закона Рауля (а) и с отрицательным (б)

Положительные отклонения от закона Рауля

Примеры растворов с положительными отклонениями от закона Рауля:



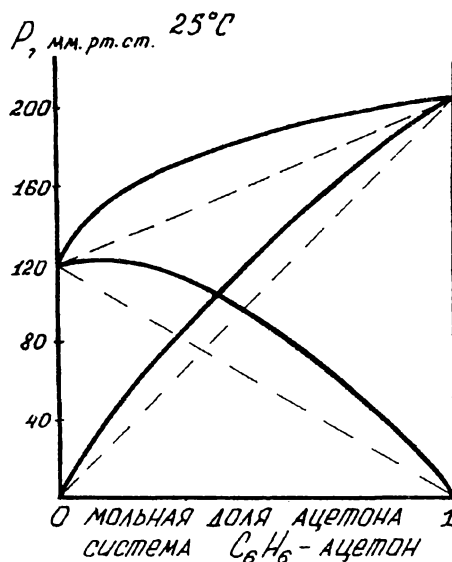


Рис. 32. Пример диаграммы давление-состав для системы с положительным отклонением от закона Рауля

При малых концентрациях по каждому из компонентов (область предельно разбавленных растворов) отклонения от линейности невелики, то есть наблюдается подчинение законам Генри-Рауля.

Растворы, обладающие положительными отклонениями (рис. 32), образуются из чистых компонентов, как правило, с поглощением теплоты (в термодинамической системе знаков это положительная теплота).

Таким образом, правило общее: растворы, образующиеся с положительным тепловым эффектом обладают положительными отклонениями от закона Рауля. Поглощение теплоты системой при образовании раствора приводит к увеличению внутренней энергии (H) раствора. При этом возрастает и энтропия, но все это приводит к повышению G , а значит, и μ , то есть система становится более нестабильной, более богатой энергией. Поэтому теплота испарения каждого из компонентов становится меньше, чем в случае чистого вещества (на величину, пропорциональную ΔH образования раствора). Это означает, что при той же температуре в случае неидеального раствора давление пара компонентов и давление общее больше, чем в случае идеального раствора. Объем системы как правило, также больше, чем суммарный объем компонентов.

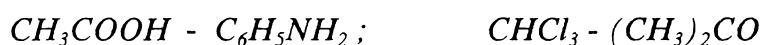
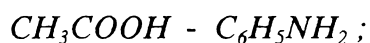
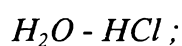
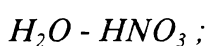
Поскольку в системах с положительным отклонением от идеальности μ_i компонента выше, чем в идеальном растворе, этот компонент легче перейдет в парообразную фазу.

Поэтому и говорят, что μ_i характеризует стремление данного компонента к выходу из данной фазы. При положительных отклонениях $\Delta H > 0$, $\Delta V > 0$.

Причины положительных отклонений. Наиболее важным фактором является изменение средней величины частиц жидкости. Наблюдается уменьшение ассоциации, увеличение числа частиц, что и приводит к облегчению испарения молекул, то есть к положительным отклонениям. Иначе говоря, если разнородные молекулы меньше притягиваются друг к другу, чем однородные, то это облегчает их переход в газовую фазу при образовании раствора, то есть наблюдаются положительные отклонения (например, спирты-углеводороды, кетоны-углеводороды). Полярные вещества сильно ассоциированы и фактически частиц в жидкой фазе чистого вещества значительно меньше, чем исходных молекул. Добавляя углеводороды - неполярные вещества, которые слабо ассоциированы (бензол) или совсем не ассоциированы (алканы), мы затрудняем процесс образования сольватов между полярными молекулами. Частицы углеводорода мешают взаимному притяжению, разделяют пространственно полярные молекулы друг от друга. Число частиц в растворе становится больше, и μ_i возрастает. Поэтому испаряться эти частицы будут легче, что и приводит к положительным отклонениям. (Отдельные молекулы перевести в газовую фазу при прочих равных условиях легче, чем крупные ассоциаты).

Отрицательные отклонения.

Примеры систем:



При образовании систем с отрицательными отклонениями наблюдается выделение теплоты вовне, то есть отрицательный тепловой эффект в термодинамической системе знаков. Поэтому теплота испарения системы увеличивается (система находится на более низком уровне по содержанию энергии, чем это могло бы быть в идеальном случае), $\Delta G < \Delta G_{ид}$, а $\Delta S > \Delta S_{ид}$, $\Delta V < 0$, $\mu_i < \mu_{ид}$. Это говорит о меньшем стремлении выхода компонента из раствора в газовую фазу, и давление насыщенного пара меньше, чем в идеальном случае. Наряду с выделением теплоты вовне образование систем с отрицательными отклонениями сопровождается уменьшением объема по сравнению с аддитивным.

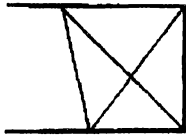

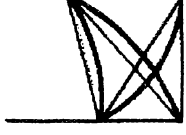
Причины отрицательных отклонений. Основная причина - это увеличение размера частиц, ассоциации при образовании системы по сравнению с чистыми компонентами. Образование комплексов из компонентов протекает с выделением теплоты вовне, поэтому и наблюдается тепловой эффект. Образование ассоциатов и максимальные отклонения от закона Рауля наблюдаются в случаях, когда компоненты в чистом виде мало ассоциированы, хотя и имеют полярные группы. При образовании раствора из таких компонентов могут улучшаться условия образования ассоциатов. Так, хлороформ имеет один атом H с сильно ослабленной связью $C-H$, что связано с сильной электроотрицательностью атомов Cl . Этот атом H способен к образованию водородной связи, но в чистом компоненте нет возможности для этого.

Молекулы простых эфиров в чистом виде слабо ассоциированы, хотя и имеют атом O с неподеленной парой электронов. При образовании системы эфир - хлороформ реализуется возможность образования соответствующих ассоциатов, они образуются между молекулами разных веществ (за счет водородной связи). Так, при $N_A = N_B = 0,5$ до 60 % молекул хлороформа связано с молекулами ацетона в довольно прочные комплексы. Количество частиц в растворе меньше, размеры их больше, и поэтому испарить их труднее. В результате наблюдаются отрицательные отклонения в давлении пара.

Еще один фактор, вызывающий отклонения от идеальности, - это обычное притяжение между молекулами компонентов за счет сил *Ван-дер-Ваальса*, дисперсионных и др. Если раствор образуется из компонентов с близкими по размерам молекулами и с близкими их свойствами, то при образовании раствора не наблюдается отклонений от идеальности. Если же сила притяжения между разнородными молекулами больше, чем между одинаковыми, то будут отрицательные отклонения и наоборот.

В реальных системах все факторы могут наблюдаться одновременно, причем в зависимости от состава будет преобладать тот или иной. Поэтому встречаются системы с переменным знаком отклонений (рис. 33). В общем случае отсутствие отклонений от закона Рауля или равенство нулю теплот смешения компонентов не говорит еще о том, что образуется идеальный раствор.

Блок-схема "Растворы"

Идеальный раствор		Реальный раствор	
		"+" отклонения	"-" отклонения
$P_A = P_A^0 \cdot N_A$ $P_B = P_B^0 \cdot N_B$		$P_{\text{общ}} > P_{\text{идеального}}$ $P_A > P_A^0 \cdot N_A, P_B > P_B^0 \cdot N_B$	$P_{\text{общ}} < P_{\text{идеального}}$ $P_A < P_A^0 \cdot N_A, P_B < P_B^0 \cdot N_B$
$H = \sum n_i H_i$ $\Delta H = 0$		$H > \sum n_i H_i$ $\Delta H > 0$	$H < \sum n_i H_i$ $\Delta H < 0$
$U = \sum n_i U_i$ $\Delta U = 0$		$U > \sum n_i U_i$ $\Delta U > 0$	$U < \sum n_i U_i$ $\Delta U < 0$
$V = \sum n_i V_i$ $\Delta V = 0$		$V > \sum n_i V_i$ $\Delta V > 0$	$V < \sum n_i V_i$ $\Delta V < 0$
образуется самопроизвольно $\Delta G < 0$		образуется самопроизвольно $\Delta G < 0$	образуется самопроизвольно $\Delta G < 0$
$\mu_i = \mu_o + RT \ln P_i$		$\mu_i > \mu_i^{\text{идеального}}$	$\mu_i < \mu_i^{\text{идеального}}$
Принципы образования :		1) ↑ число частиц 2) ↓ ассоциация частиц	1) ↓ число частиц (образование комплексов, ассоциатов) 2) ↑ размер частиц
		 спирт - ацетон бензол - ацетон бензол - спирт спирт - углеводород	 вода - азотная кислота вода - соляная кислота хлороформ - толуол уксусная кислота - пиридин

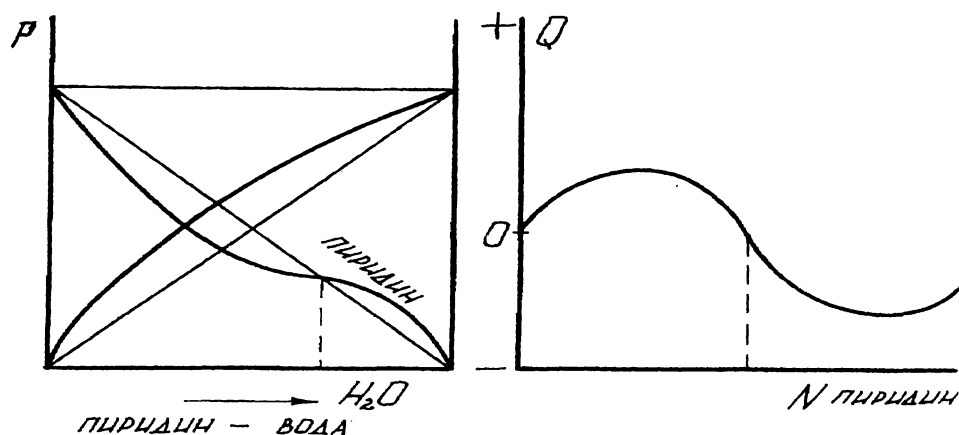


Рис. 33. Диаграмма давление-состав для системы пиридин-вода

Ван-Лаар предложил эмпирическую формулу, учитывающую отклонения от закона Рауля, $P_B = P_B^0 N_B \exp(1 - N_B)^2 \frac{\Delta U_0}{RT}$, где ΔU_0 - энергия взаимообмена,

$$\Delta U_0 = \frac{U_B - U_A}{2}, \text{ при } \Delta U_0 = 0, U_B = U_A$$

(взаимодействия нет, соблюдается закон Рауля);

при $\Delta U_0 > 0$, $P_B > P_{B_{ид}}$ - положительные отклонения;
 при $\Delta U_0 < 0$, $P_B < P_{B_{ид}}$ - отрицательные отклонения.

Активность и коэффициент активности

Давление, или фугитивность компонента пара идеального или реального раствора, определяем как $P_i = P_i^0 \cdot N_i$ или $f_i = f_i^0 \cdot N_i$.

Для химического потенциала какого-либо компонента раствора имеем

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i \quad \text{или} \quad \mu_i = K_{G_i} + RT \ln C_i.$$

Подставляя сюда $P_i = P_i^0 \cdot N_i$, то есть $N_i = \frac{P_i}{P_i^0}$ и $N_i = \frac{f_i}{f_i^0}$, получим

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}.$$

Видно, что отношения $\frac{P_i}{P_i^0}$ и $\frac{f_i}{f_i^0}$ играют здесь ту же роль, что и мольная доля (концентрация) в идеальном растворе. $a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$ и $a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$ называются активностью компонента в растворе. Если растворы идеальны, то $\frac{P_i}{P_i^0} = N_i$, а если не идеальны, то $\frac{P_i}{P_i^0} = a_i$, и для неидеальных растворов $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$.

Таким образом, активность - это новая функция, которая вводится в термодинамику реальных растворов, аналогичная концентрации в случае идеального раствора. Активность также связана с различными термодинамическими свойствами системы, как с ними связана концентрация.

Судя по соотношению $a = \frac{f_i}{f_i^0}$, активность должна быть безразмерной величиной, но величина ее зависит от выбора единиц.

Для характеристики степени отклонения от идеальности используют коэффициент активности:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}; \quad a_i = \gamma_i \cdot N_i; \quad \text{в идеальном растворе } \gamma = 1, a_i = N_i;$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}; \quad \gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 N_i};$$

$$a_i = \gamma N_i - \text{рациональная}; \quad a_i = \gamma C_i - \text{молярная}; \quad a_i = \gamma m_i - \text{моляльная}.$$

Для идеальных растворов, когда выполним закон Рауля, $\gamma = 1$. Для неидеальных растворов γ должна быть больше 1 (положительное отклонение) и меньше 1 (отклонение отрицательное). Таким образом, коэффициент активности связан с теми процессами, которые происходят при образовании растворов, и суммарно характеризует отклонения от идеальности. В случае предельных разбавлений, когда выполняется закон Генри, $P_i = k \cdot N_i$, $N_i = \frac{P_i}{k}$,

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}; \quad \gamma = \frac{a_i}{N_i} = \frac{P_i k}{P_i^0 P_i} = \frac{k}{P_i^0} = \text{const},$$

в предельно разбавленном растворе γ - постоянная величина, но не равна 1. Если бы $k = P_i^0$ (идеальный раствор), то $\gamma = 1$.

Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях

Газ растворяется в жидкости до тех пор, пока скорость отрыва молекул газа от поверхности жидкости станет равной скорости проникновения молекул газа в жидкость. Иначе говоря, при некоторой концентрации газа при заданных температуре и давлении устанавливается равновесие раствор - газ, то есть газ в растворе достигает состояния насыщения.

Растворение газа жидкостями называют *адсорбцией*. Максимальное количество газа, растворенное в единице объема раствора, которое находится в равновесии с газом, называют *растворимостью газа*. Поскольку растворимость газа определяется скоростями процессов проникновения газа в жидкость и выхода его из жидкости, то очевидно, что растворимость должна зависеть от давления (парциального) газа и температуры, а также от природы растворителя. Рассмотрим эти зависимости:

Зависимость от давления .

Изучая растворимость отдельных газов в жидкости, Генри (1803 г.) установил, что *при постоянной температуре растворимость данного газа в данном растворителе пропорциональна давлению этого газа над раствором* (закон Генри):

$$q = k' p, \quad k' = \frac{q}{p}.$$

Закон Генри выполняется только для газов, мало-растворимых в данной жидкости, при невысоких давлениях. Растворимость газа в жидкости выражают либо в мольных долях газа, либо в г/л или моль/л, либо в л газа/л р-ра и других единицах.

Растворимость хлорметана (CH_3Cl) в воде при 25 °C

P мм рт.ст.	205,2	302,7	369,2	573,2	670,4	756,1	856,4	935,9
q, моль/л	0,02872	0,04232	0,05075	0,08013	0,09383	0,10590	0,11980	0,13080
K' = q/p · 10⁴	1,400	1,396	1,397	1,397	1,399	1,401	1,399	1,397

На этом примере видны выполнение закона Генри и сохранение постоянства K' . Отклонение от закона Генри наблюдается только при больших давлениях и растворимости.

Растворимость азота (N_2) в воде при 25 °C

P мм рт.ст.	1	10	25	50	100	200	300	500	1000
q, см³ N₂ в 1 г воды	0,0135	0,0137	0,389	0,674	1,264	2,257	3,061	4,441	7,623
K' · 10⁴	13,5	13,7	13,9	13,5	12,6	11,3	10,2	8,9	7,62

Ранее мы изучали растворимость летучих веществ в жидкости и пользовались законом Генри $p_B = k_B \cdot N_B$, где p_B - парциальное давление растворенного вещества; k_B - константа Генри и N_B - его мольная доля в растворе. Отсюда

$$N_B = \frac{1}{k_B} p_B \quad (\text{рис. 34}).$$

С учетом того, что растворимость и мольная доля пропорциональны друг другу, видно, что эти уравнения равнозначны. При изучении растворов летучих веществ мы установили, что уравнение Генри выполняется в области малых концентраций, то есть в области предельного разбавления. То же можно сказать и о законе Генри для растворимости газов.

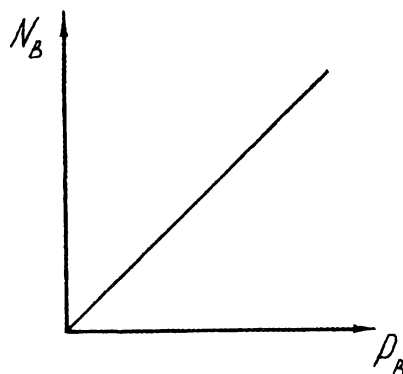
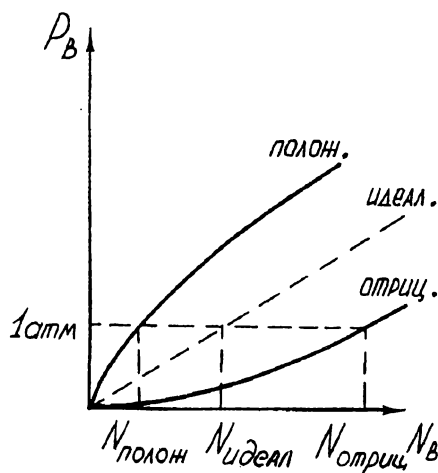


Рис. 34. Зависимость мольной доли растворенного газа от давления

Для идеальной растворимости газа, то есть в том случае, если эта растворимость соответствует закону Генри, можно записать

$$p_B = K_B N_B \quad \text{при} \quad N_B = 1; \quad p_B = p_B^0 = K_B \quad (K_B = p_B^0);$$

$$p_B = p_B^0 N_B \quad N_B = \frac{p_B}{p_B^0}, \quad \text{то есть} \quad N_B = f(p_B).$$

Рис. 35. Зависимость $N_B = f(p_B)$ для растворов с положительным и отрицательным отклонением от закона Рауля

Если выберем условие, что $p_B = 1$ атм, то $N_B = \frac{1}{p_B^0}$, то есть при давлении 1 атм и данной температуре растворимость газа определяется только его давлением насыщенного пара и не зависит от природы растворителя (при предположении, что газ в этих условиях является жидкостью).

$$p_B = p_B^0 N_B \quad N_{\text{полож}} < N_{\text{идеал}} < N_{\text{отриц}} .$$

Давление насыщенного пара летучей жидкости над раствором или давление (парциальное) газа описывается для идеальных растворов уравнением Генри, для реальных растворов наблюдаются отклонения (рис. 35).

Зависимость от природы растворителя

Сопоставим растворимость некоторых газов при температуре 20 °С и давлении в 1 атм в разных растворителях:

Растворитель	Растворимость газа (мольные доли 10 ⁴)						
	Температура кипения, °С						
	-252 H ₂	-195 N ₂	-192 CO	-183 O ₂	-161.5 CH ₄	-104 C ₂ H ₄	возг. - 78 CO ₂
Идеальный	8	10	12,8	13,2	35,0	152	257
Гексан	6,5	12,5	-	19,3	42,4	161	-
Этиловый спирт	5,52	12,5	16,9	19,8	45,3	-	-
Четырех-хлористый углерод	3,27	6,42	8,86	12,0	28,6	147	100
Ацетон	2,31	5,92	8,54	9,25	22,3	75	211
Вода	0,15	0,12	0,13	0,23	0,24	0,33	7

Растворимость газа с низкими температурами кипения (так называемые постоянные газы : H₂ (водород), N₂ (азот), CO (оксид углерода(II)), O₂ (кислород) мала по сравнению с газами, обладающими более высокими температурами кипения, то есть легче сжижаемыми (CH₄, C₂H₄, CO₂).

Растворимость газов, не реагирующих с растворителем, обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия между растворенным газом и растворителем.

Чем легче (при температуре, близкой к комнатной) газ становится жидкостью (то есть чем выше температура его кипения), тем лучше он растворим.

Растворимость газов и их состояние в растворителе (при нереакционных газах) зависят от силы межмолекулярного взаимодействия. Например: сила притяжения между молекулами водорода настолько мала, что при температуре несколько большей 0 К тепловое движение уже разрушает связи, которые существуют в жидком водороде, и он превращается в газ. Силы межмолекулярного взаимодействия в жидком водороде, обусловлены *силами Ван-дер-Ваальса*. Эти силы носят электростатический характер и проявляются при возникновении индуцированных диполей в неполярных молекулах. Этот дипольный момент носит мгновенный характер. Молекулы растворителя, например, полярных веществ, обладают собственным дипольным моментом, и поэтому при попадании в растворитель молекул газов под влиянием постоянных диполей молекул растворителя в них наводится свой диполь. Этот диполь взаимодействует с диполем растворителя, возникают силы притяжения между молекулами газа и растворителя, и поэтому некоторое количество газа может растворяться в растворителе.

Газы с полярными молекулами лучше растворимы в полярных же растворителях, особенно в тех случаях, когда между газом и жидкостью наблюдается химическое взаимодействие (SO_2 , NH_3 - H_2O). Кроме того, в воде многие молекулы сильно гидратируются, и в связи с этим понижается их летучесть и повышается растворимость.

Зависимость от температуры.

Растворимость газов сильно зависит от температуры. Качественно это можно предвидеть из рассмотрения закона Генри-Рауля

$$p_B = p_B^0 N_B .$$

Величина p_B^0 растет с повышением температуры ($T + \Delta T'$), то есть при заданном давлении эти прямые пойдут круче при более высокой температуре, N_B при данном p_B уменьшается от N_B' до N_B'' (рис. 36).

Выведем количественную связь между растворимостью газов и температурой:
для равновесия газ-раствор газа можно записать

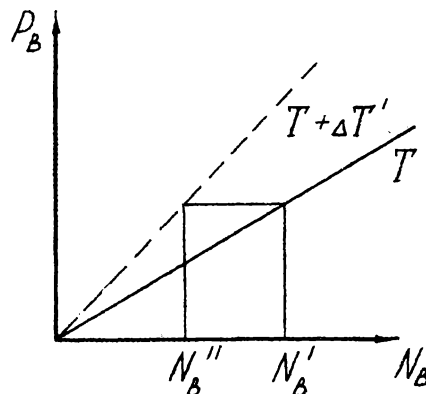


Рис. 36. Зависимость $N_B = f(p_B)$ при различных температурах

$$G_B^{\text{раств}} = G_B^{\text{газ}} \quad (B - \text{растворенный компонент}).$$

Растворимость (л/л) газов при разных температурах в воде

Т, °С	Растворимость (л/л)				
	H ₂ O	O ₂	CO ₂	H ₂ S	SO ₂
0	0,0215	0,0489	1,71	4,67	79,8
20	0,0182	0,0228	0,878	2,58	39,4
40	0,0164	0,0118	0,530	1,66	18,8
60	0,0160	0,0102	0,359	1,19	10,6

При малом изменении температуры на dT энергия Гиббса газа в растворителе и в газовой фазе изменится на величину dG , но с учетом, что система останется в равновесии при новой $T_2 = T_1 + dT$, можно записать:

$$G_{B_{\text{раств}}} + dG_{B_{\text{раств}}} = G_{B_{\text{газ}}} + dG_{B_{\text{газ}}}, \quad \text{то есть } dG_{B_{\text{раств}}} = dG_{B_{\text{газ}}},$$

$$dG_{B_{\text{раств}}} = V_{\text{раств}} dp - S_{\text{раств}} dT \qquad dG_{B_{\text{газ}}} = V_{\text{газ}} dp - S_{\text{газ}} dT,$$

$$(V_{\text{газ}} - V_{\text{раств}}) dp = (S_{\text{газ}} - S_{\text{раств}}) dT,$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_{\text{газ}} - S_{\text{раств}})}{(V_{\text{газ}} - V_{\text{раств}})}, \quad S_{\text{газ}} - S_{\text{раств}} = \Delta S_{p-\text{ния}} = Q/T, \quad V_{\text{газ}} \gg V_{\text{раств}}$$

($V_{\text{раств}}$ - объем, который занимал бы растворенный газ, будучи жидкостью при данных давлении и температуре).

$$pV_{\text{газ}} = RT;$$

$$V_{\text{газ}} = RT/p;$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T \cdot V_{\text{газ}}} = \frac{Q}{RT^2} p; \quad \frac{dp}{p} = \frac{Q}{R} \frac{dT}{T^2}; \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2};$$

$$p_B = p_B^0 N_B;$$

$$\ln p_B = \ln p_B^0 + \ln N_B;$$

$$d \ln p_B = d \ln N_B;$$

$$\frac{d \ln N_B}{dT} = \frac{Q_{\text{р-ния}}}{RT^2}; \quad \int_{T_1}^{T_2} d \ln N_B = \frac{Q}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2};$$

$$\ln \frac{N_{T_2}}{N_{T_1}} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Знак производной растворимости газа от температуры зависит от знака теплоты растворения. Для подавляющего большинства $Q_{\text{р-ния}} < 0$ (в термодинамической системе знаков), то есть растворение сопровождается выделением теплоты. Отсюда очевидно, что растворимость газа с температурой будет падать.

Влияние третьего компонента на растворимость газов

Присутствие в жидкости третьего компонента влияет на растворимость в ней газов. Это можно связать с тем, что третий компонент изменяет состояние молекул воды, что изменяет возможности для связывания молекул газа, изменяет силу межмолекулярного взаимодействия.

Зависимость растворимости газов в воде от присутствия в ней минеральных солей изучал Сеченов (физиолог) в связи с изучением обмена веществ в организме. Он установил, что в присутствии солей, растворенных в воде, растворимость газа снижается по сравнению с чистым растворителем. При этом им установлено соотношение (1892 г.)

$$\lg \frac{N_B}{N_B^0} = -k C_{\text{соли}},$$

где N_B^0 - растворимость вещества в воде;

N_B - то же в растворе соли;

C - концентрация соли;

k - константа, характерная для данной соли, мало зависит от природы газа в данном растворителе.

Растворимость водорода и кислорода (л/л) в растворах хлорида натрия в воде (15 °C)

C_{NaCl} , г-экв/л	0	0,05	1	2	3	4	5
Растворимость H_2	0,0188	-	0,0148	0,0114	0,0088	0,0069	0,0057
Растворимость O_2	0,0341	0,0292	0,0246	0,0173	-	-	-

Из данных таблицы видно, что чем больше концентрация соли, тем меньше растворимость газа в ней.

Это явление называют **высаливанием**. Причины его до конца не изучены. Известно, что высаливающее действие ионов растет с увеличением заряда и падает с увеличением их радиуса. Ионы солей притягивают и связывают молекулы воды, но не притягивают слабосвязанные с ними, слабополярные молекулы растворенного газа. Это увеличивает летучесть растворенного газа и способствует его удалению из раствора, то есть уменьшается растворимость газа.

Известно и обратное явление - повышение растворимости газа в присутствии других веществ, так называемое **всаливание**.

Если третьим компонентом является газ, то есть происходит одновременное образование раствора двух и более газов, то в соответствии с законом Дальтона (1803 г.) принимается, что каждый компонент растворяется независимо от нахождения в растворе и в газовой фазе другого компонента в соответствии с парциальным давлением данного газа. Это является важным дополнением к закону Генри. Закон Дальтона является приближенным и выполняется лишь для сильно разбавленных растворов. Закон Дальтона мы ранее записывали для парциальных давлений:

$$p_A = p_{общ} N_A^Г, \text{ так как } p_A = p_A^0 N_A^ж, \text{ то } p_A^0 N_A^ж = p_{общ} N_A^Г, \text{ тогда } N_A^ж = \frac{p_{общ}}{p_A^0} N_A^Г$$

Состав растворенной газовой смеси отличается от состава газовой фазы над раствором, так как разные газы растворяются в жидкости в соответствии со своим коэффициентом в уравнении Генри. Поэтому, растворив смесь газов в жидкости и далее извлекая из раствора газы, можно обогатить получаемую газовую смесь тем или иным компонентом.

Так, растворимость кислорода в воде примерно в 2 раза выше растворимости азота, поэтому, многократно растворяя в воде воздух и извлекая из раствора растворенные газы, можно получить чистый кислород, растворенный в воде.

Растворимость твердых веществ в жидкостях.

Уравнение Шредера

В общем случае твердое вещество не может безгранично растворяться в жидкости. При достижении раствором определенной концентрации, характерной для данного вещества и данного растворителя при постоянных температуре и давлении, достигается состояние насыщения, и вещество перестает растворяться. При этом между твердой фазой (избытком растворяемого вещества) и жидкой фазой (веществом в растворе) устанавливается равновесие, характеризуемое равенством скоростей перехода вещества из твердой фазы в раствор и обратно.

Такой раствор, находящийся в равновесии с твердым веществом, называют *насыщенным* раствором, а его концентрацию - *растворимостью* твердого вещества.

Если вещество способно из раствора переходить в газовую фазу над раствором, то при равновесном состоянии должно устанавливаться равновесие между всеми тремя фазами. Такое равновесное состояние будет характеризоваться равенством химических потенциалов растворенного вещества во всех трех фазах:

$$\mu_{тв} = \mu_{р-р} = \mu_{газ}$$

Для идеальных растворов μ и p_i связаны уравнением типа:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i.$$

Поэтому без большой погрешности можно признать, что в равновесной системе существует равенство давлений насыщенных паров растворенного вещества над раствором p_B и над кристаллами того же компонента B , то есть p_B' ($p_B = p_B'$)

Согласно закону Генри-Рауля

$$p_B = p_B^0 \cdot N_B,$$

где: p_B - давление пара растворенного вещества над раствором связано с концентрацией компонента В в мольных долях N_B ;

p_B^0 - давление насыщенного пара чистого компонента В, но взятого в виде жидкости при данной температуре (расплавленный и переохлажденный компонент В в жидком состоянии) .

Тогда можно записать

$$p_B' = p_B^0 N_B.$$

По уравнению Клапейрона - Клаузиуса

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{R T^2},$$

где p - давление насыщенного пара при фазовом переходе;

λ - теплота фазового перехода.

Запишем это уравнение для P_B^0 , то есть давления пара расплавленного и переохлажденного до данной температуры T компонента В в жидком виде:

$$\frac{d \ln P_B^0}{dT} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{R T^2}.$$

Эта запись будет отвечать зависимости давления от температуры при переходе компонента В из жидкого в газообразное состояние, то есть испарению его, поэтому мы и написали $\lambda_{\text{исп}}$.

Запишем аналогичное уравнение для P_B^1 (давление насыщенных паров над кристаллами В):

$$\frac{d \ln P_B^1}{dT} = \frac{\lambda_{\text{суб}}}{R T^2}$$

Очевидно, что это уравнение будет отвечать зависимости давления от температуры при возгонке (сублимации).

Вычтем первое уравнение из второго

$$\frac{d \ln P_B^1}{dT} - \frac{d \ln P_B^0}{dT} = \frac{\lambda_{\text{суб}}}{RT^2} - \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT^2}; \quad \frac{d \ln \frac{P_B^1}{P_B^0}}{dT} = \frac{\lambda_{\text{суб}} - \lambda_{\text{исп}}}{RT^2};$$

$$\lambda_{\text{суб}} = \lambda_{\text{пл}} + \lambda_{\text{исп}}; \quad P_B' = P_B^0 \cdot N_B, \quad N_B = P_B' / P_B^0;$$

$$\frac{d \ln N_B}{dT} = \frac{\lambda_{\text{пл}}}{RT^2} \quad \text{Уравнение Шредера (1890 г.)}$$

Так как $\lambda_{\text{пл}} > 0$, то в общем случае с ростом температуры растворимость должна повышаться. Теплота растворения должна быть равна $\lambda_{\text{пл}}$.

Теплота растворения (кал/г) для различных веществ

Вещество	Растворитель							
	Вода	Бензол	Эфир	Этиловый спирт	Сероуглерод	Ацетон	Средняя теплота растворения	$\lambda_{\text{пл}}$
Нафталин	-	34,5	37,9	36,5	39,1	34,1	35,9	35,7
Дифенил	-	28,3	-	27,6	-	29,0	28,3	28,5
Дифениламин	-	24,0	20,7	-	21,2	19,1	21,2	21,3
Азобензол	-	27,8	27,1	28,8	27,3	30,3	28,1	29,2
Фенол	26,7	45,0	3,78	5,5	-	1,5	-	24,9
Пирогаллол	4,8	-	3,3	6,8	-	1,0	0	-

Проинтегрируем уравнение Шредера от $T_{\text{пл}}$ твердого вещества В до температуры насыщения его раствора:

$$\frac{d \ln N_B}{dT} = \frac{\lambda_{\text{пл}}}{RT^2}, \quad \int_{T_{\text{пл}}}^T d \ln N_B = \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\lambda_{\text{пл}}}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

(при $T_{\text{пл}}$ $N_B = 1$ - чистое вещество).

$$\ln N_B = -\frac{\lambda_{пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right), \quad \ln N = \frac{\lambda_{пл} (T - T_{пл})}{R \cdot T \cdot T_{пл}}.$$

С ростом температуры растворимость увеличивается (если $\lambda_{пл} > 0$), чем выше $T_{пл}$, тем ниже растворимость вещества. При данной $\lambda_{пл}$ растворимость того вещества выше, у которого $T_{пл}$ ниже.

В это уравнение не входит что-либо характеризующее растворитель, то есть растворимость не должна зависеть от природы растворителя. Такой вывод получается потому, что мы сделали допущение, что $\lambda_{раст.} = \lambda_{пл}$, иначе говоря, процесс растворения мы представляем как два последовательно протекающих процесса:

- 1) плавление растворенного вещества;
- 2) смешение двух жидкостей с образованием идеального раствора, для которого $\lambda_{раст.} = 0$ и растворимость не зависит от природы растворителя.

Анализ уравнения Шредера

Чем выше температура плавления вещества, тем ниже его растворимость. Это можно связать с тем, что для тугоплавких соединений нужно больше энергии, чтобы разъединить молекулы и образовать раствор.

Зависимость растворимости от природы растворителя, конечно, имеется, это связано с тем, что растворы не идеальны, растворенное вещество находится не в виде изолированных частиц, а в виде сольватированных молекул. Поэтому сила сольватации, а значит и растворимость, зависит от природы растворителя. По этой же причине для реальных растворов $\lambda_{пл.} \neq \lambda_{раст.}$, так как $\lambda_{раст.}$ включает еще и теплоту сольватации, то есть $\lambda_{раст.} = \lambda_{пл} + Q_{взаим}$ вещества с растворителем. Если эта теплота выше, чем теплота, необходимая для разрыва связей, образующих кристалл твердого тела, то и $\lambda_{раст.} > \lambda_{пл}$ и наоборот. В общем случае наблюдаются как отрицательные, так и положительные теплоты растворения. Так, для $NaCl$ теплота растворения примерно равна нулю, и растворимость его в соответствии с уравнением Шредера не зависит от температуры. Растворимость Na_2SO_4 падает с ростом температуры, так как $\lambda_{раст.} < 0$ (термодинамическая система знаков).

Линейная зависимость $\ln N_B$ от $1/T$ имеется только для простейших разбавленных растворов и то выполняется только качественно, то есть тангенс угла наклона не соответствует теплоте плавления.

В общем случае из-за серьезных отклонений от идеальности нет возможности при растворении твердых веществ теоретически предсказать, будет ли данное вещество и в какой мере растворяться в данном растворителе. Имеются только отдельные закономерности. Обнаружено, что влияние температуры есть сумма двух противоположных тенденций: с одной стороны, с повышением температуры увеличивается скорость движения молекул, их энергия, что приводит к облегчению отрыва ионов, молекул от кристаллов, с другой - при увеличении температуры уменьшается возможность сольватации ионов, молекул, так как сольваты разрушаются под действием возрастающего теплового движения молекул растворителя.

О влиянии давления на растворимость твердых веществ

Поскольку в конденсированных системах, к которым и относится и система раствор-твердое вещество, изменения объемов при растворении малы, то соответственно этому влияние давления на процесс растворения незначительно. Однако это справедливо лишь для малых давлений. При давлениях свыше 1000 атм. это влияние значительно.

Р, атм	1	1000	2000	4000	6000	8000	10000	12000
Растворимость, мольн. доли	0,676	0,616	0,563	0,473	0,403	0,345	0,297	0,254

Видно, что растворимость твердой соли уменьшается с ростом давления. Выведем уравнение, показывающее зависимость между растворимостью твердого вещества и давлением.

Примем, что имеется 2-фазная система насыщенный раствор вещества В - твердое вещество В в равновесии. При этом давление пара компонента В (растворенного) должно быть одинаково как над раствором, так и над твердым веществом, то есть

$$p_B^{p-p} = p_B^{ms} \quad (1)$$

Согласно закону Генри-Рауля

$$p_B^{p-p} = p_B^0 N_B, \quad (2)$$

где N_B - мольная доля В в растворе;

p_B^0 - давление компонента В в жидком виде при данной температуре, давлении, то есть при 100 % жидкого компонента В (в виде жидкого 100 % - го раствора) .

Из (1) и (2) следует: $p_B^{ms} = p_{B(ж)}^0 N_B$ или $N_B = \frac{p_B^{ms}}{p_{B(ж)}^0}$.

При условии, что раствор насыщенный, N_B - это растворимость В.

Запишем выражение для изобарных потенциалов компонента В в твердой фазе и в растворе (через давления) :

$$\begin{aligned} G_B^{ms} &= K_G^{ms} + RT \ln p_B^{ms} & dG_B^{ms} &= RT d \ln p_B^{ms} ; \\ G_B^{p-p} &= K_G^{p-p} + RT \ln p_{B(ж)}^0 ; & dG_B^{p-p} &= RT d \ln p_B^0 ; \\ dG &= -S dT + V dp, & \text{при } T = const & \quad dG = V dp . \end{aligned}$$

С учетом этого получим

$$dG_B^{ms} = RT d \ln p_B^{ms} = V_{ms} dp \quad (3)$$

$$dG_B^{p-p} = RT d \ln p_{B(ж)}^0 = V_{жс} dp \quad (4)$$

Вычтем из (3) - (4) :

$$RT d \ln \frac{p_B^{ms}}{p_{B(ж)}^0} = (V_{ms} - V_{жс}) dp ; \quad RT d \ln N_B = -(V_{жс} - V_{ms}) dp ;$$

$$V_{жс} - V_{ms} = \Delta V ; \quad RT d \ln N_B = -\Delta V dp .$$

$$\frac{d \ln N_B}{dp} = - \frac{\Delta V}{RT} - \text{уравнение Планка-Ван-Лаара.}$$

В случаях, что когда $V_{\text{ж}} > V_{\text{тв.}}$, то есть $\Delta V > 0$, растворимость твердого вещества должна с увеличением давления падать.

Поскольку чаще всего $V_{\text{ж}} > V_{\text{тв.}}$, то обычно растворимость с увеличением давления уменьшается. Однако ввиду того, что уравнение Планка-Ван-Лаара выведено для предельного и идеального случая с известными допущениями, оно имеет, скорее, качественный, чем количественный характер.

Вопросы для самопроверки



1. Дайте определение раствора.
2. Что называется растворителем, растворенным веществом ?
3. Какой раствор называется истинным ? Приведите примеры истинных растворов.
4. В чем разница между истинными и коллоидными растворами ?
5. Что называется концентрацией раствора ?
6. Какие способы выражения концентрации вы знаете ? Что такое весовая доля, весовой процент, мольная доля, моляльность, молярность, нормальность, титр ?
7. Как происходит образование раствора ?
8. Как количественно связаны термодинамические функции раствора с его составом ?
9. Что такое химический потенциал ? Почему для его определения мы берем бесконечно большой объем раствора ?
10. Что выражает уравнение Гиббса-Дюгема ? Выведите его для бинарной системы. Каково практическое применение уравнения Гиббса-Дюгема.
11. Какое выражение позволяет судить по величине и знаку химического потенциала о способности перехода компонента из одной фазы в другую ?

-
12. Какие растворы газов называются идеальными ? Как определяется химический потенциал компонента раствора при концентрации $C = 1$?
 13. Запишите уравнение Дюгема-Маргулеса. Для каких газов оно выведено ?
 14. Какой пар называют насыщенным ?
 15. Что называют давлением насыщенного пара ?
 16. От каких характеристик раствора зависит величина давления насыщенного пара и от каких не зависит ?
 17. Как изменяется давление насыщенного пара растворителя при растворении в нем вещества ?
 18. Начертите график зависимости давления насыщенного пара растворителя (p_A) от мольной доли растворенного вещества (N_B).
 19. Сформулируйте закон Рауля для растворов. Выведите математическое выражение закона Рауля для случая, когда между компонентами раствора нет взаимодействия ?
 20. Для каких систем приложим закон Рауля ? Каковы причины отклонения от него ?
 21. Запишите объединенный закон Генри-Рауля как частный случай закона Генри. Для каких систем применимы эти законы.
 22. Выведите закон Генри термодинамически.
 23. Какие различия между реальными и идеальными растворами ?
 24. От каких факторов зависит растворимость газов в жидкостях ?
 25. Что называется абсорбцией ?
 26. Что называется растворимостью газа в жидкости ?
 27. Какие эффекты называются высаливанием и всаливанием ?
 28. От каких факторов зависит растворимость твердых веществ в жидкостях ?
 29. Выведите и проанализируйте уравнение Шредера.
 30. Как влияет температура на растворимость твердого вещества в жидкости ?
 31. При каких давлениях ощутимо влияние давления на растворимость твердого вещества в жидкостях (уравнение Планка-Ван-Лаара).

Примеры решения задач



Пример 1. Давление насыщенного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2% ниже давления пара чистой воды. Определите моляльность раствора.

Решение. Примем давление пара чистого растворителя p_0 за 100 единиц, тогда давление пара раствора с нелетучим компонентом составляет 98 единиц. По закону

$$\text{Рауля} \quad \frac{P_i^0 - P_i}{P_i^0} = \frac{\Delta P}{P_i^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2.$$

$$\text{Тогда для наших условий} \quad \frac{100 - 98}{100} = 0,02 \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2,$$

где n_1 - число моль воды. Расчет моляльности ведется на 1000 г растворителя, то есть $n_1 = 1000 / 18 = 55,56$; а $n_2 = m$ (моляльности раствора).

После подстановки значений в уравнение получаем

$$\begin{aligned} 0,02 &= m / (55,56 + m) ; \\ m &= 1,111 + 0,02 m ; \\ 0,98 m &= 1,111 ; \\ m &= 1,134 . \end{aligned}$$

Ответ: $m = 1,134$.

Пример 2. Теплоты испарения бензола и толуола равны 30,8 и 32,6 кДж/моль·К. Нормальная температура кипения (при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па) бензола равна 353,3 К, а толуола 374 К. Принимая, что пары бензола и толуола являются идеальными газами, найдите давление пара над равновесным раствором, содержащим 30 % (по массе) толуола при 420 К.

Решение. Находим мольные доли веществ в растворе массой 100 г. В 100 г раствора содержится 30 г толуола и 70 г бензола.

$$M(\text{толуола}) = 92 ; \quad M(\text{бензола}) = 78 .$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_T} = \frac{70 / 78}{70 / 78 + 30 / 92} = 0,7317 ; \quad x_T = \frac{n_T}{n_B + n_T} = \frac{30 / 92}{30 / 92 + 70 / 78} = 0,2683 .$$

Находим парциальное давление газов при температуре их кипения (закон Рауля):

$$p_B^{353,3} = p_0 X_B = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,7313 = 7,408 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p_T^{353,3} = p_0 X_T = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,2683 = 2,718 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Находим парциальные давления газов при 420 К (формула Клапейрона-Клаузиуса):

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_{\text{исп}}}{RT^2}; \quad \int_{T_1}^T d \ln P = \frac{L_{\text{исп}}}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2};$$

$$\text{для бензола: } \ln P_{420}^B = \ln P_{353,3}^B + \frac{L_{\text{исп}}^B (T - T_{\text{кип}}^B)}{RT \cdot T_{\text{кип}}^B} = 12,8760 \quad P_{420}^B = 3,908 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$\text{для толуола: } \ln P_{420}^T = \ln P_{374}^T + \frac{L_{\text{исп}}^T (T - T_{\text{кип}}^T)}{RT \cdot T_{\text{кип}}^T} = 11,3588 \quad P_{420}^T = 8,572 \cdot 10^4 \text{ Па},$$

$$p_{\text{общ}} = 3,908 \cdot 10^5 + 8,572 \cdot 10^4 = 4,765 \cdot 10^5 \text{ Па, или } \sim 477 \text{ кПа}.$$

Пример 3. Как изменится соотношение давлений пара над раствором и растворителем, если растворимое вещество диссоциировано на 80 % и распадается на два иона и если это вещество недиссоциировано. Давление водяного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2 % ниже давления пара чистой воды.

Решение. Вычислим относительное понижение давления над раствором, в котором вещество диссоциирует, и сравним с относительным понижением при отсутствии диссоциации:

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{in_2}{n_1 + n_2 \cdot i}.$$

В примере 1 мы вычислили $n_2 = m = 1,134$ моль на 1000 г воды $n_1 = 55,55$, тогда $i = 1 + \alpha (p - 1)$, где α - степень диссоциации; p - количество частиц, на которые диссоциирует молекула.

$$i = 1 + 0,8 \cdot (2 - 1) = 1,8.$$

$$\text{После подстановки получаем } \left(\frac{\Delta P}{P^0} \right) = \frac{1,8 \cdot 1,134}{55,55 + 1,8 \cdot 1,134} = 0,035.$$

Находим соотношение относительных понижений давления при наличии и при отсутствии диссоциации растворенного вещества:

$$\left(\frac{\Delta P}{P^0}\right)_{\text{дис}} : \left(\frac{\Delta P}{P^0}\right)_{\text{не дис}} = \frac{0,035}{0,02} = 1,75.$$

Задачи для самостоятельного решения



1. Давление насыщенного пара тетрахлорметана при 316,5 К равно $0,348 \cdot 10^5$ Па. При растворении в 89 г тетрахлорметана 1,5 г стеариновой кислоты давление пара уменьшилось на $3,3 \cdot 10^2$ Па. Пользуясь этими данными, определите молярную массу стеариновой кислоты.

($M = 256$)

2. Давление насыщенного водяного пара при температуре кипения воды (373 К) равно $1,013 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте, насколько ниже давление пара над 1%-м раствором хлорида натрия при 373 К, предполагая, что этот раствор является идеальным.

($\Delta P = 304$ Па)

3. При 315 К давление насыщенного пара над этилацетатом и над циклогексаном одинаково. Одинаковое количество молей нелетучего вещества растворено в одинаковом по массе количестве циклогексана и этилацетата. Будут ли отличаться понижения давления насыщенного пара dp над этими растворами? Обоснуйте ваш вывод.

($\Delta P \text{ этилацетата} < \Delta P \text{ циклогексана}$)

4. Определите, пользуясь справочными данными, на какую величину понизится давление насыщенного пара над 1 кг воды при 298 К, если в ней растворить

$17,1 \cdot 10^{-3}$ кг $Al_2(SO_4)_3$. Кажущуюся степень диссоциации соли принять равной 0,5.

$$(\Delta P = 8,55 \text{ Па})$$

5. Бензол и толуол образуют совершенный раствор. При 303,2 К давление насыщенного пара бензола равно $1,602 \cdot 10^4$ Па, а толуола - $0,486 \cdot 10^4$ Па. Определите давление насыщенного пара раствора, если он получен смешением 0,100 кг бензола с 0,100 кг толуола.

$$(P = 1,09 \cdot 10^4 \text{ Па})$$

6. Водный 7,5 % - й раствор хлорида кальция кипит при нормальном атмосферном давлении 1,0133 Па и 374 К. Вычислите изотонический коэффициент i . Давление пара воды при 374 К равно $1,05 \cdot 10^5$ Па.

$$(i = 1,87)$$

7. Определите процентную концентрацию водного раствора глицерина, если давление пара этого раствора равно давлению пара раствора, содержащего 0,0089 кг $NaNO_3$ в 1 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации $NaNO_3$ в указанном растворе воды 64,9 %.

$$(W_{\text{глицерина}} = 0,6 \%)$$

8. Давление насыщенных паров над чистыми кадмием и цинком и над раствором Cd-Zn, содержащим 16,3 % по массе Zn, при 955 К равны:

$$\begin{aligned} p_{Cd}^0 &= 0,374 \cdot 10^5 \text{ Па}; & p_{Zn}^0 &= 6,21 \cdot 10^3 \text{ Па}; \\ p_{Cd} &= 0,305 \cdot 10^5 \text{ Па}; & p_{Zn} &= 3,88 \cdot 10^3 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Определите максимальную полезную работу образования 1 моль этого раствора ?

Равновесие жидкость-пар в бинарной системе

Наука изощряет ум;
учение вострит память.
К.Прутков. Афоризмы

Диаграммы состояния бинарных систем.

Первый закон Коновалова



Диаграммы состояния бинарных систем можно представить как зависимость общего давления в системе от состава жидкости и от состава пара.

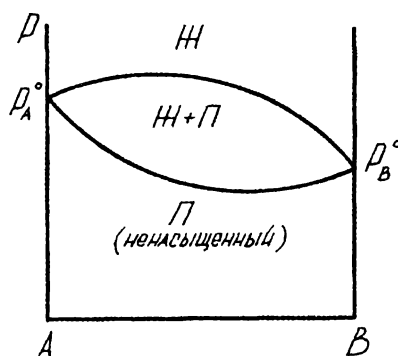


Рис 37. Диаграмма состояния бинарной системы жидкость-пар

Любая точка на диаграмме будет отвечать общему составу системы и давлению, которому соответствует данный состав. Это так называемая фигуративная точка. Все точки выше кривой жидкости отвечают составу и давлению пара над жидкостью, а все точки ниже кривой пара отвечают составу и давлению пара. Точки внутри кривых Ж-П отвечают 2-фазной системе. Валовый состав системы определяет координаты фигуративной точки, а составы жидкости и пара можно определить путем проведения изобары через эту точку. Тогда пересечение изобары с кривой пара дает состав пара, а с кривой жидкости - состав жидкости.

В каком же соотношении между собой находятся массы различных сосуществующих между собой фаз?

Возьмем точку K внутри диаграммы. Этой точке соответствует давление системы P и общий валовый состав ее N_0 .

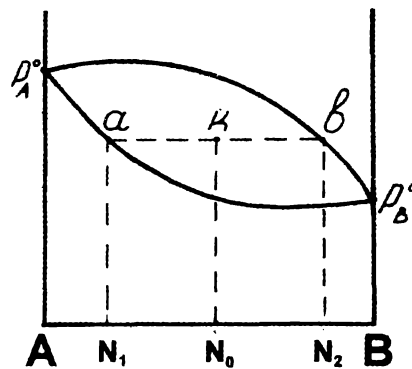


Рис 38. Диаграмма состояния бинарной системы (к правилу рычага)

Состав жидкости по компоненту В определяется точкой b (N_2), состав пара - точкой a (N_1).

Примем массу системы в точке K равной 1 моль, тогда если масса пара - m , то масса жидкости - $(1 - m)$. Масса компонента В должна быть равна сумме его масс в жидкости и паре. Масса компонента В во всей системе в целом определяется как N_0 ; в жидкости $(1 - m) \cdot N_2$; в паре $m \cdot N_1$.

$$N_0 = m N_1 + (1 - m) N_2 ; N_0 = m N_1 + N_2 - m N_2 ; m N_2 - m N_1 = N_2 - N_0 ;$$

$$m = \frac{N_2 - N_0}{N_2 - N_1} ; \quad 1 - m = 1 - \frac{N_2 - N_0}{N_2 - N_1}$$

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{(N_2 - N_0)}{(N_2 - N_1)} \cdot \frac{(N_2 - N_1)}{(N_2 - N_1 - N_2 + N_0)} \quad \frac{m}{1 - m} = \frac{N_2 - N_0}{N_0 - N_1} = \frac{kb}{ka}$$

Массы сосуществующих в равновесии фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка делит изобару, соединяющую фигуративные точки обеих фаз (правило рычага).

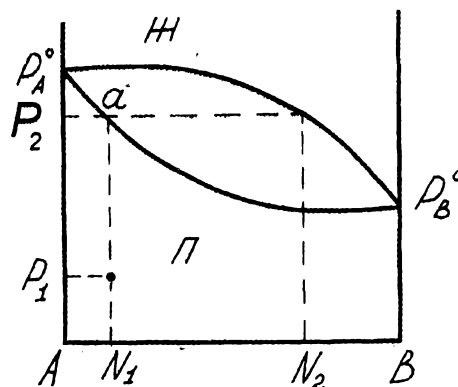


Рис. 39. Диаграмма состояния жидкость-пар
(изотермическое сжатие пара)

Возьмем какую-то фигуративную точку на диаграмме в области ненасыщенного пара.

Состав пара - N_1 . Будем изотермически сжимать пар, тогда точка будет двигаться вверх по вертикали и в точке "а" начнется конденсация пара при давлении P_2 , то есть пар этого состава станет насыщенным при P_2 .

Первые капли жидкости имеют состав N_2 , то есть конденсат содержит больше компонента B и меньше компонента A , чем исходный пар. Проведем изотермическое расширение, то есть уменьшение давления в системе. Возьмем фигуративную точку в области существования жидкой фазы.

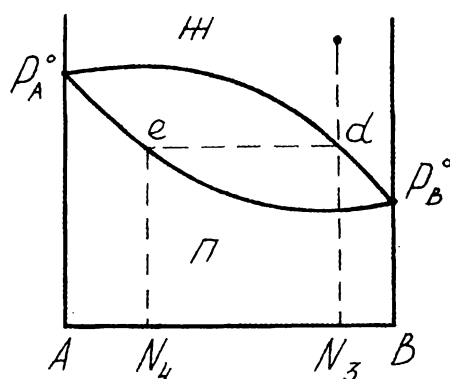


Рис. 40. Диаграмма состояния жидкость-пар
(изотермическое расширение жидкости)

Жидкость состава N_3 при уменьшении давления при постоянной температуре начнет испаряться в точке d , пар при этом будет состава N_4 (точка e). Пар содержит больше компонента A и меньше компонента B , чем исходная жидкость. Таким образом, в паре всегда преобладает по сравнению с равновесной с ним жидкостью компонент, прибавление которого увеличивает полное давление пара. Это и есть 1-й закон Коновалова (1881 г.):

Насыщенный пар по сравнению с находящимся с ним в равновесии жидким раствором обогащен тем компонентом, добавление которого к системе повышает полное давление пара. (Пар по сравнению с жидкостью обогащен более легколетучим компонентом.)

Докажем 1-й закон Коновалова, то есть выведем соотношение между составом жидкости и составом пара (для идеального раствора, чтобы упростить рассуждения):

$$P_A = P_{об} N_A^n$$

$$P_B = P_{об} N_B^n$$

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A^{\text{жс}}$$

$$P_B = P_B^0 \cdot N_B^{\text{жс}}$$

$$P_{\text{об}} = P_A + P_B.$$

$$N_A^{\text{п}} = \frac{P_A}{P_{\text{об}}} = \frac{P_A^0 N_A^{\text{жс}}}{P_A^0 N_A^{\text{жс}} + P_B^0 N_B^{\text{жс}}} \quad \frac{P_A^0}{P_B^0} = a - \text{относительная летучесть, испаряемость.}$$

$$N_A^{\text{п}} = \frac{\frac{P_A^0}{P_B^0} N_A^{\text{жс}}}{\frac{P_A^0}{P_B^0} N_A^{\text{жс}} + \frac{P_B^0}{P_B^0} N_B^{\text{жс}}} = \frac{aN_A^{\text{жс}}}{aN_A^{\text{жс}} + N_B^{\text{жс}}} = \frac{aN_A^{\text{жс}}}{aN_A^{\text{жс}} + 1 - N_A^{\text{жс}}}.$$

1. Допустим, что $P_A^0 = P_B^0$, то есть $a = 1$, $N_A^{\text{п}} = N_A^{\text{жс}}$, при этом $N_A^{\text{жс}} = N_B^{\text{жс}} = 0,5$, тогда $N_A^{\text{п}} = \frac{1 \cdot 0,5}{0,5 + 1 - 0,5} = 0,5$, то есть $N_A^{\text{п}} = N_A^{\text{жс}}$, $N_A^{\text{п}} = N_B^{\text{п}}$

2. Допустим, что $P_A^0 = 2 P_B^0$, то есть $a = 2$ (компонент А вдвое более летуч, чем В), тогда $N_A^{\text{п}} = \frac{2N_A^{\text{жс}}}{2N_A^{\text{жс}} + 1 - N_A^{\text{жс}}} = \frac{2N_A^{\text{жс}}}{N_A^{\text{жс}} + 1} = \frac{2}{N_A^{\text{жс}} + 1} N_A^{\text{жс}}$; $0 < N_A^{\text{жс}} < 1$

$$\frac{2}{N_A^{\text{жс}} + 1} > 1; \quad N_A^{\text{п}} > N_A^{\text{жс}},$$

$$\text{при } N_A^{\text{жс}} = 0,5; \quad N_A^{\text{п}} = \frac{2 \cdot 0,5}{0,5 + 1} = 0,66; \quad \text{то есть}$$

$$N_A^{\text{п}} > N_0^{\text{жс}} \quad \text{и} \quad N_A^{\text{п}} > N_B^{\text{п}}, \quad (0,66 > 0,33).$$

Фракционная перегонка

Диаграмму состояния для бинарных растворов можно построить и в других координатах: $T_{\text{кип}}$ -состав. Так как компонент с более высоким давлением пара имеет более низкую температуру кипения при данном давлении, также как и смеси, то эта диаграмма будет как бы обратной диаграмме давление пара - состав.

Теперь верхнее поле отвечает пару, а нижнее - жидкости, верхняя кривая - ветвь пара, а нижняя - ветвь жидкости.

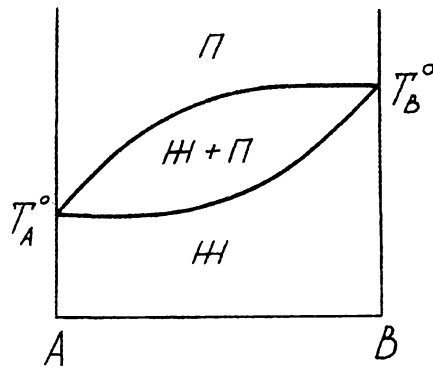


Рис 41. Диаграмма состояния бинарной системы температура - состав

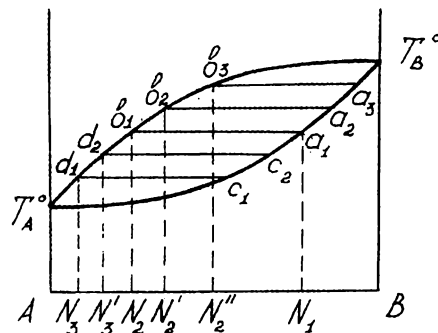


Рис 42. Фракционная перегонка бинарной системы

По диаграмме (рис.42) проследим перегонку двойной смеси. N_1 - состав исходной смеси, нагреваем ее до кипения (точка a_1), первые порции пара, которым отвечает точка b_1 , имеют состав N_2 . При испарении изменится состав жидкости (точка a_2) и пара (точка b_2). Конденсация этого пара дает первую жидкую фракцию состава N_2' . При дальнейшем испарении составы жидкости и пара снова изменятся (a_3 и b_3), получится вторая жидкая фракция состава N_2'' , то есть по мере перегонки жидкость будет обедняться легко летучим компонентом A и обогащаться компонентом B . Конденсат (пар), наоборот, будет обогащаться компонентом A . Полная перегонка, вплоть до точки T_B^0 , будет приводить к постепенному уменьшению в жидкости компонента A .

Допустим, что мы отобрали отдельные фракции и стали их перегонять. Например, взяли N_2'' и нагрели ее до кипения. Получили первые порции пара, которым отвечает точка d_1 (состав N_3). Затем получаем первую фракцию конденсата (состав N_3') и так далее, вплоть до чистого B . Повторяя эти операции с полученными ранее фракциями, будем получать все более обогащенные компонентом A фракции. Объединим серии конденсатов с близким составом, снова их перегоним и так далее, вплоть до полного разделения A и B .

Метод фракционной перегонки очень трудоемок и сложен в описанном виде. Более просто и точно можно разделить двойные смеси методом ректификации. Здесь процессы отбора и передачи фракции на следующую перегонку автоматизируются. Для этого используют ректификационную колонку (например, тарельчатого типа, рис. 43).

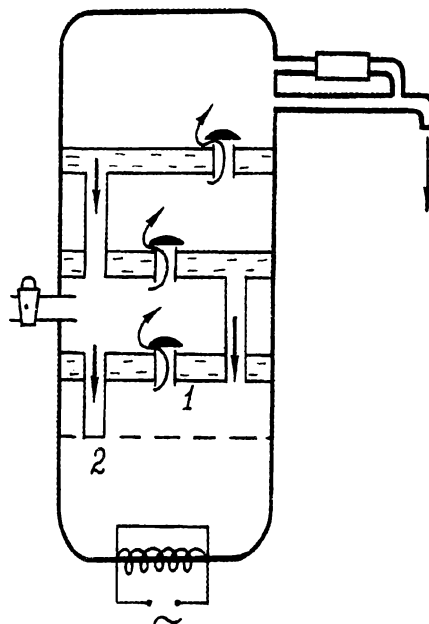


Рис. 43. Схема ректификационной колонны

Подогретый раствор подается в середину колонны, где уже имеются пары этого раствора. Испаряющаяся жидкость поднимается через отверстие (1) и, пробулькивая через имеющийся конденсат, частью охлаждается и увеличивает массу конденсата, который стекает вниз по трубе (2). Пары, поднимаясь вверх, пробулькивают через жидкость под колпачком и, имея большое количество пара более летучего компонента, идут на следующую тарелку. Здесь процесс повторяется. Эта фракция конденсируется, конденсат сливается вниз, а еще более обогащенная легким компонентом фракция идет на следующую тарелку. Пар превращается в жидкость в холодильнике и стекает в приемник, а часть его расходуется на орошение колонны.

Число равновесий жидкость-пар, которое устанавливается в ректификационной колонне равно числу тарелок. Кроме перегонки на тарельчатых колоннах, есть еще и перегонка с помощью других ректификационных колонн: с насадками, дефлегматоры и т. п.

Второй закон Коновалова. Азеотропы

Значительные положительные или отрицательные отклонения от идеальности растворов приводят к появлению соответственно максимума или минимума на кривых P - состав.

Изучая такие смеси, Коновалов (1881 г.) установил правило: *Экстремумы на кривых общего давления пара отвечают растворам, состав которых одинаков с составом насыщенного пара* (2-й закон Коновалова).

Согласно этому закону на диаграммах P - состав жидкости и пара или T - состав жидкости и пара кривые, отвечающие пару и жидкости должны касаться в точке, соответствующей по составу экстремуму. Эти диаграммы можно представить как бы составленные из двух обычных диаграмм: для одного из компонентов в чистом виде и другого компонента - азеотропа. Состав жидкости, приходящейся на экстремум, при перегонке не меняется, то есть они кипят нераздельно и их перегонкой разделить нельзя.

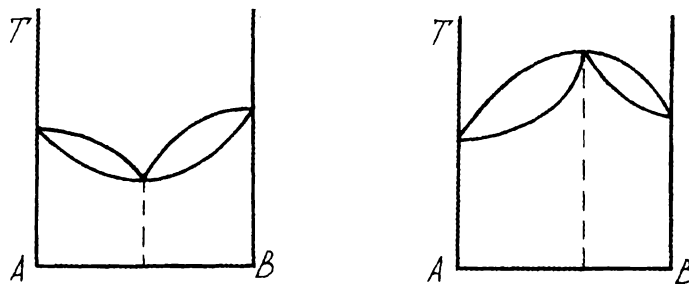


Рис 44. Диаграмма состояния температура - состав азеотропа

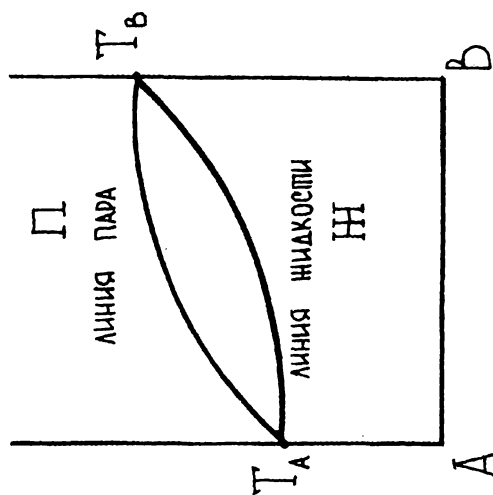
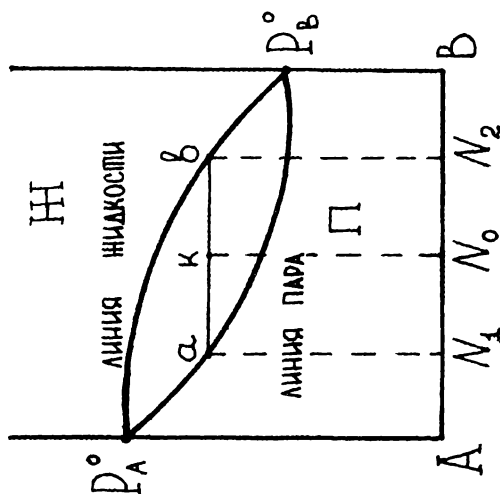
Фракционная перегонка, или ректификация, приведут в случае азеотропа с максимумом к отгонке наиболее летучего компонента и получению азеотропа в виде остатка и наоборот.

Вопросы для самопроверки



1. Какая система называется бинарной ?
2. Что такое фаза ?
3. Можно ли отнести понятие “фаза” к элементарному объему и почему ?
4. По какому принципу строятся диаграммы состояния бинарной системы ?
5. Сформулируйте правило рычага ?
6. Что называется фигуративной точкой ?
7. Как определить состав пара и жидкости по диаграмме ?
8. Сформулируйте 1-й закон Коновалова и математически докажите его справедливость.
9. Какие способы разделения бинарных смесей вы знаете ? На чем они основаны ?
10. Можно ли построить диаграмму состояния трехкомпонентной системы ? Какой вид имеют диаграммы состояния трехкомпонентной системы при введении ограничений ?
11. В чем заключается 2-й закон Коновалова ? Что такое азеотроп ? Можно ли фракционно разогнать азеотроп и почему ?
12. Как выглядит диаграмма состояния бинарной системы в случае образования азеотропа ?

Блок-схема "Равновесие жидкость-пар в бинарной системе"



1. ПРАВИЛО РЫЧАГА

N₀ - валовый состав.
N₁ - состав пара.
N₂ - состав жидкости.
m - масса пара.
1-m - масса жидкости.

$$\frac{m}{1-m} = \frac{N_1}{N_2}$$

Массы сосуществующих в равновесии фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка делит изобару, соединяющую фигуративные точки обеих фаз.

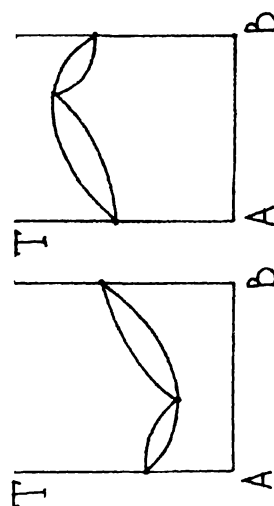
2. I ЗАКОН КОНОВАЛОВА

N_Aⁿ - мольная доля компонента А в паре.
N_A^m - мольная доля компонента А в жидкости.
α - летучесть. α = P_A^o/P_B^o

$$N_A^n = \frac{\alpha \cdot N_A^m}{\alpha \cdot N_A^m + 1 - N_A^m}$$

Пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, обогащён более летучим компонентом (иначе говоря, тем компонентом, добавление которого к системе повышает полное давление пара).

3. II ЗАКОН КОНОВАЛОВА



Экстремумы на кривых общего давления пара отвечают расворам, состав которых одинаков с составом насыщенного пара (азеотропам).

Примеры решения задач



1. Определите, какой компонент и в каком количестве следует добавить к системе CS_2 - CH_3COCH_3 с молярной долей CH_3COCH_3 80%, чтобы получить азеотропную смесь, молярный состав которой 37 % CH_3COCH_3 . Масса системы 1 кг.

Решение. Исходная смесь беднее сероуглеродом, чем азеотропная. Следовательно, необходимо дополнять к системе сероуглерод, чтобы получить из исходной системы азеотропную. Сначала рассчитаем количество моль в 1 кг исходной системы. Для этого определим среднюю молекулярную массу исходного раствора:

$$M_{ср.} = M_r(CS_2) \cdot W(CS_2) + M_r(CH_3COCH_3) \cdot W(CH_3COCH_3),$$

$$\text{где } W \text{ берется в долях единицы } M_{ср.} = 76 \cdot 0,2 + 58 \cdot 0,8 = 61,6$$

В 1 кг раствора содержится $1000 / 61,6 = 16,234$ моль из них количество моль CH_3COCH_3 равно $16,234 \cdot 0,8 = 12,99$ моль, количество моль CS_2 равно $16,234 \cdot 0,2 = 3,247$ моль.

Так как следует добавлять сероуглерод, то количество моль ацетона в системе останется без изменения и в азеотропном растворе 12,99 моль ацетона составят 37 %. Оставшиеся 63 % должен составить сероуглерод:

$$12,99 \text{ моль} \quad - \quad 37 \%$$

$$x \text{ моль} \quad - \quad 63 \%$$

$$x = 12,99 \cdot 63 / 37 = 22,12 \text{ моль сероуглерода.}$$

В растворе уже имеется 3,247 моль CS_2 . Следовательно, необходимо добавить $22,12 - 3,247 = 18,873$ моль, или 1,43 кг CS_2 .

Ответ: 1,43 кг CS_2 .

Задачи для самостоятельного решения



1. При 313 К давление паров дихлорэтана и бензола равно $2,066 \cdot 10^4$ и $2,433 \cdot 10^4$ Па соответственно. Какие можно сделать выводы на основании следующих экспериментальных парциальных давлений дихлорэтана и бензола при нескольких значениях концентраций.

$X(C_6H_6)$	0,130	0,257	0,560	0,695	0,972	0,875
$P(C_2H_4Cl_2) \cdot 10^4 \text{ Па}$	1,791	1,507	0,933	0,664	0,429	0,247
$P(C_6H_6) \cdot 10^4 \text{ Па}$	0,293	0,648	1,347	1,663	1,933	2,140

Определите состав смеси, которая будет кипеть при добавлении $2,267 \cdot 10^4$ Па, и давление, при котором закипит смесь с молярной долей бензола 40 %.

Ответ: $W(C_2H_4Cl) = 62 \%$, $P = 2,200 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

2. При изучении равновесия системы хлороформ-диэтиловый эфир при 298 К были получены следующие парциальные давления насыщенного пара:

$X(C_2H_5OC_2H_5)$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$P(C_2H_5OC_2H_5) \cdot 10^4 \text{ Па}$	0,000	0,460	1,287	2,666	4,093	5,333
$P(CHCl_3) \cdot 10^4 \text{ Па}$	1,933	1,480	0,920	0,460	0,165	0,000

Постройте графики зависимости парциального и общего давления насыщенного пара от состава раствора. Сделайте заключение относительно характера отклонения от закона Рауля, о коэффициентах активности компонентов раствора при всех концентрациях, изменения объема при образовании раствора и о тепловом эффекте смешения.

- Ответ:
1. Отклонения от закона Рауля отрицательные.
 2. При всех концентрациях коэффициенты активности < 1 .
 3. $V_{p-ра} < \sum V$ компонентов.
 4. $\Delta H_{\text{смешения}} < 0$.

3. Вычислите общее давление паров над системой, содержащей 0,078 кг бензола и 0,076 кг сероуглерода, при каждой из температур, если раствор считать совершенным:

T, K	293	313	353
$P^0(C_6H_6) \cdot 10^4 \text{ Па}$	1,020	2,466	10,066
$P^0(CS_2) \cdot 10^4 \text{ Па}$	3,960	8,226	27,064

Экспериментально определенные общие давления при этих температурах равны соответственно $2,746 \cdot 10^4$, $5,760 \cdot 10^4$, $19,655 \cdot 10^4$ Па. Вычислите отклонения давления от давления над идеальным раствором для каждой температуры. Когда поведение раствора ближе к идеальному: при более высокой или при более низкой температуре ?

Ответ:

T, K	293	313	353
$(\Delta P/P) \%$	-9,32	-7,19	-5,59

4. Рассчитайте состав пара над раствором, содержащим по 0,5 моль бензола и толуола, по зависимости давления насыщенного пара от температуры для бензола и толуола .

T, K	330	350	380	420
$P^0(C_6H_6) \cdot 10^4 \text{ Па}$	5,2	9,3	21,3	55,5
$P^0(C_6H_5CH_3) \cdot 10^4 \text{ Па}$	1,6	3,8	9,3	25,8

T, K	330	350	380	420
$X^I(C_6H_6)$	0,765	0,710	0,696	0,682

Коллигативные свойства растворов

Чем скорее проедешь,
тем скорее приедешь.
Козьма Прутков. Афоризмы

Эбуллиоскопия



Эбуллиоскопия - это повышение температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем.

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Предположим, что мы имеем раствор нелетучего вещества в летучем растворителе. Так как пар содержит лишь молекулы чистого растворителя, легко сделать вывод, что давление насыщенного пара над таким раствором всегда будет меньше давления пара над чистым растворителем при той же температуре, что иллюстрирует закон Рауля:

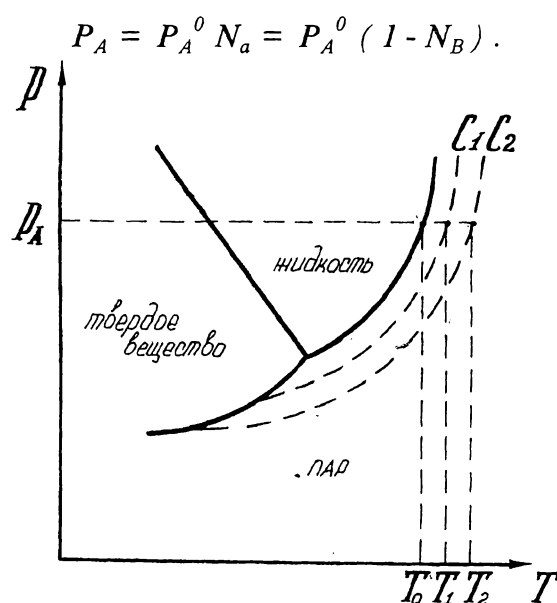


Рис. 45. Диаграмма состояния воды и растворов с концентрацией C_1 и C_2
(эбуллиоскопия)

Рассмотрим диаграмму состояния воды и растворов разной концентрации C_1 и C_2 ($C_2 > C_1$). Если провести изотерму при T_0 , то есть температуре кипения чистого растворителя, то видно, что по мере роста концентрации раствора давление пара все более понижается (как следует из закона Рауля).

Теперь проведем изобару P_A при атмосферном давлении. Точка пересечения изобары с кривой испарения даст температуру кипения раствора. Тогда при пересечении ее с кривой испарения чистого растворителя это T_0 , то есть температура кипения чистого растворителя, а при пересечении с кривыми испарения растворов - температуры кипения растворов T_1 и T_2 . Видно, что растворы кипят при более высоких температурах, чем чистый растворитель, причем чем более концентрированный раствор, тем более высокая температура его кипения. Разность $\Delta T = T_1 - T_0$ растет пропорционально мольной доле растворенного вещества, то есть его концентрации в растворе, $\Delta T = E \cdot C$. Какова же количественная связь между ΔT и мольной долей растворенного нелетучего вещества в растворе (допустим, что $P_A = 1$) ?

Давление пара растворителя (над раствором) подчиняется закону Рауля:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A,$$

но при кипении (если внешнее давление одно и то же) $P_A = \text{const}$, то есть

$$P_A = P_A^0 N_A = \text{const};$$

$$\ln P_A = \ln P_A^0 + \ln N_A = \ln \text{const} = \text{const};$$

$$\frac{d \ln P_A}{dT} = \frac{d \ln P_A^0}{dT} + \frac{d \ln N_A}{dT} = 0.$$

По уравнению Клапейрона - Клаузиуса

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln P_A^0}{dT} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT^2} \quad \frac{d \ln P_A^0}{dT} = - \frac{d \ln N_A}{dT};$$

$$- \frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT^2} \quad N_A = 1 - N_B; \quad - \frac{d \ln(1 - N_B)}{dT} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT^2}.$$

Проинтегрируем последнее выражение от T_0 , когда $N_B=0$ (чистый растворитель), до T , когда концентрация растворителя $N_A = 1 - N_B$:

$$\int_{N_B=0}^{N_B} -d \ln(1 - N_B) = \frac{\lambda}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad ; \quad -\ln(1 - N_B) = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right);$$

$$\ln(1 - N_B) = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad ; \quad \ln(1 - N_B) = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right);$$

$$\ln(1 - N_B) = -\frac{\lambda(T - T_0)}{RTT_0}$$

Закон Рауля выполняется только для разбавленных растворов (в области предельных разбавлений), то есть когда $N_B \ll 1$, $\ln(1 - N_B) \sim -N_B$, что следует из свойств рядов: $-\ln(1 - N_B) = N_B + \frac{1}{2}N_B^2 + \frac{1}{3}N_B^3 + \dots$. Ограничимся только первым членом ряда, то есть примем, что $\ln(1 - N_B) \sim -N_B$.

Проверим это для $N_B = 0,1$:

$$\ln(1 - N_B) = -2,3 \lg 0,9 = -2,3 \cdot 1,95 = 0,05 \cdot 2,3 = 0,115.$$

$T - T_0 = \Delta T$, так как $\Delta T \ll T_0$ (или T), то $TT_0 \sim T_0^2$, и получим

$$N_B = \frac{\lambda \Delta T}{RT_0^2}, \quad \text{то есть} \quad \Delta T = N_B \frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{исп}}}.$$

$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$ в разбавленных растворах ($n_B \ll n_A$), где n - число молей.

Так как масса растворителя m_A , его молярная масса M_A .

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}; \quad N_B = \frac{n_B M_A}{m_A}, \quad \text{при } m_A = 1000 \text{ г}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

$$\Delta T = n_B \frac{M_A R T_0^2}{1000 \lambda_{\text{исп}}} = \frac{m_B}{M_B} \frac{M_A}{1000} \frac{R T_0^2}{\lambda} = \left| \frac{\lambda_{\text{исп}}}{M_A} = L_{\text{исп}} \right| = \frac{m_B}{M_B} \frac{R T_0^2}{1000 L_{\text{исп}}} =$$

$$= \left| \frac{R}{1000} \approx \frac{1,98}{1000} \approx 0,002 \right| = \frac{m_B}{M_B} \frac{T_0^2 \cdot 0,002}{L_{\text{исп}}} = \left| \frac{T_0^2 \cdot 0,002}{L_{\text{исп}}} = E \right| = \frac{m_B}{M_B} \cdot E;$$

$$\Delta T = E \frac{m_B}{M_B}.$$

Величина $E = \frac{T_0^2 \cdot 0,002}{L_{\text{исп}}}$, постоянная для определенного растворителя, называется

эбуллиоскопической *постоянной*. При выводе этой формулы принимались разные допущения, в том числе и закон Рауля, согласно которому понижение давления пара зависит только от числа частиц растворенного вещества в растворе и не зави-

сит от природы вещества, свойств этих молекул. Поэтому и величина E постоянна для данного растворителя независимо от того, какое вещество растворяют.

При $m_B / M_B = 1$ $\Delta T = E (m_B / M_B - \text{моляльность})$, то есть E - это моляльное повышение $T_{\text{кип}}$. Полученная закономерность соблюдается для идеальных растворов, так как при больших концентрациях имеются отклонения от закона Рауля.

Сопоставим E для некоторых жидкостей:

Жидкость	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$ $P = 1 \text{ атм}$	$L, \text{ кал / г}$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$
H_2O	373,2	539,7	0,513	0,529
CH_3OH	337,9	269,5	0,830	0,830
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	351,4	204,0	1,210	1,200
CH_3OCH_3	329,2	122,1	1,762	1,480
CHCl_3	334,4	59,0	3,800	3,760

Экспериментальные данные близки к расчетным, но имеются и отклонения. Поэтому при определении молекулярной массы вещества пользуются экспериментальными данными по E .

Допущения:

- 1) принято выполнение закона Рауля;
- 2) принята независимость $L_{\text{исп}}$ от T^0 ,
- 3) принято, что $L_{\text{исп}}$ для чистого растворителя равна $L_{\text{исп}}$ раствора.

Допущения справедливы только в области предельно разбавленных растворов.

При изучении повышения температуры кипения растворов электролитов были замечены отклонения не случайные, а систематические. $T_{\text{эксп}}$ всегда больше $T_{\text{расч}}$, что связано с диссоциацией электролитов.

Степень диссоциации - это отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул, помещенных в раствор (то есть взятых для растворения):

$$\alpha = n_i / n.$$

Допустим, что при диссоциации образуются два иона. Поэтому получится $2 n_i$ ионов, или $2 \cdot \alpha n$ ионов ($n_i = \alpha \cdot n$). Число недиссоциированных молекул $n - n_i = n - \alpha n = n (1 - \alpha)$. Общее число частиц в растворе равно сумме чисел ионов и числа недиссоциированных молекул: $2 \alpha n + n (1 - \alpha) = n (2 \cdot \alpha + 1 - \alpha) = n (\alpha + 1)$.

Разделим на n : $n \cdot (\alpha + 1) / n = \alpha + 1 = i$. Это изотонический коэффициент. Он показывает, во сколько раз сумма всех частиц, образовавшихся в растворе в результате растворения электролита, больше, чем было взято молекул для растворения. Одновременно этот коэффициент показывает, во сколько раз возрастет $T_{кип}$ при диссоциации вещества в результате его растворения, так как молекулы и ионы оказывают одинаковое влияние на давление пара растворителя.

Зная E , молекулярную массу вещества и беря определенную массу его и растворителя, можно найти

$$\Delta T_{эксп} / \Delta T_{теор} = i = \alpha + 1$$

(для вещества, при диссоциации молекул которого получается 2 иона).

Следует отметить, что определение α возможно только для предельно разбавленных растворов.

Криоскопия

Криоскопия - понижение температуры замерзания растворов по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Мы уже выяснили, что давление насыщенного пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Изобразим на диаграмме кривые для растворителя и растворов с постепенно возрастающими концентрациями ($C_2 > C_1$). Кривая ВС - кривая сублимации воды.

Температура начала кристаллизации - это температура, при которой в условиях, исключающих переохлаждение и образование пересыщенного раствора, начинается образование кристалликов растворителя, то есть это температура, при которой раствор становится насыщенным относительно твердого растворителя. При температуре начала затвердевания раствор и твердый растворитель находятся в равновесии, поэтому давления насыщенного пара над кристаллами растворителя и над жидким растворителем должны быть равны.

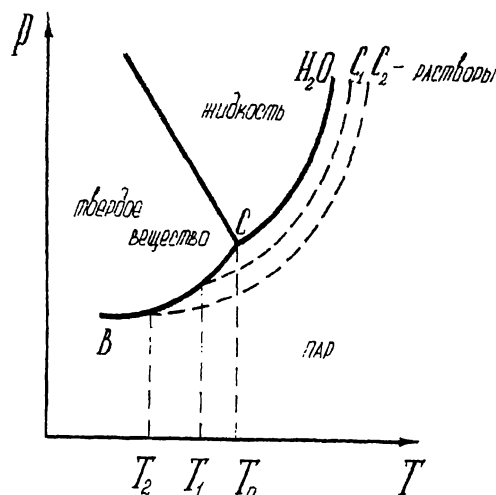


Рис.46. Диаграмма состояния воды и растворов с концентрациями C_1 и C_2 (криоскопия)

Так как давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над растворителем, то из диаграммы видно, что кривые давления пара над раствором будут пересекать кривую равновесия твердое тело - пар (то есть кривую сублимации) при более низкой температуре. В точках пересечения кривых наблюдается равенство давления пара над кристаллами и жидкостью, и точки пересечения являются температурой начала замерзания. Видно, что по мере роста концентрации растворов $T_{зам}$ становится все ниже и ниже, то есть понижение температуры замерзания $\Delta T = T_0 - T$, пропорционально концентрации раствора.

Выведем количественную связь между ΔT и концентрацией раствора.

Обозначим P_A^0 давление пара над чистым жидким растворителем; $P_A^{мс}$ - давление пара над кристаллами растворителя. Когда система в равновесии, то эти давления являются соответствующими давлениями насыщенного пара.

Для процесса испарения чистого растворителя выполняется уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{d \ln P_A^0}{dT} = \frac{\lambda_{исп}}{RT^2} \quad (1)$$

Для сублимации его кристаллов

$$\frac{d \ln P_A^{мс}}{dT} = \frac{\lambda_{суб}}{RT^2} . \quad (2)$$

Вычтем (1) из (2):

$$\frac{d \ln \frac{P_A^{мс}}{P_A^0}}{dT} = \frac{\lambda_{суб} - \lambda_{исп}}{RT^2} ; \quad \frac{d \ln \frac{P_A^{мс}}{P_A^0}}{dT} = \frac{\lambda_{нл}}{RT^2} . \quad (3)$$

В начале затвердевания раствора, когда наблюдается равновесие между кристаллами растворителя и жидким раствором, давление пара над кристаллами растворителя должно быть равно давлению пара над жидким раствором, то есть

$$\begin{aligned} P_A &= P_A^{мс} ; \\ P_A &= P_A^0 \cdot N_A ; \quad P_A = P_A^0(1 - N_B) ; \\ \frac{P_A}{P_A^0} &= 1 - N_B ; \quad 1 - N_B = \frac{P_A^{мс}}{P_A^0} \end{aligned} \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует

$$\frac{d \ln(1 - N_B)}{dT} = \frac{\lambda_{нл}}{RT^2} \quad (5)$$

Для разбавленных растворов разница ΔT небольшая, поэтому $\lambda_{нл}$ в интервале $(T_0 - T)$ принимается постоянной. Интегрируем (5) от T_0 до T (напомним, что при T_0 $N_B = 0$):

$$\begin{aligned} \int_{N_B=0}^{N_B} d \ln(1 - N_B) &= \frac{\lambda_{нл}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} ; \\ \ln(1 - N_B) &= -\frac{\lambda_{нл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) ; \quad \ln(1 - N_B) = -\frac{\lambda_{нл}}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0 T} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Так как $N_B \ll 1$, то можно принять, что $-\ln(1 - N_B) = N_B$. Разложив в ряд, ограничимся первым членом $-\ln(1 - N_B) = N_B + \frac{1}{2}N_B^2 + \frac{1}{3}N_B^3 + \dots$

$T_0 = T = \Delta T$, так как ΔT мало, то $T_0 \cdot T \sim T_0^2$.

Из (6) получим

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \left| n_A = \frac{m_A}{M_A}, n_B = \frac{m_B}{M_B} \right| = \frac{m_B M_A}{M_B m_A}.$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{nл}} \cdot \frac{m_B M_A}{M_B m_A} = \left| m_A = 1000 \right| = \frac{m_B}{M_B} \frac{M_A}{1000} \frac{RT_0^2}{\lambda_{nл}} = \left| \frac{\lambda_{nл}}{M_A} = L_{уд.нл} \right| =$$

$$= \left| \frac{RT_0^2}{L_{нл} 1000} \cdot \frac{m_B}{M_B} \right| = \left| K = \frac{T_0^2 \cdot 0.002}{L_{нл}} \right| = K \cdot \frac{m_B}{M_B};$$

$$\Delta T = K \cdot \frac{m_B}{M_B}.$$

K - криоскопическая постоянная, моляльное понижение $T_{зам}$ раствора.

По измерению ΔT можно определить молекулярную массу вещества. Если вещество диссоциировано, то определяемая $\Delta T_{экс} \gg \Delta T_{расч}$, что связано с тем, что при диссоциации в растворе появляется большое количество частиц.

$$\Delta T_{экс} / \Delta T_{расч} = i = 1 + \alpha,$$

где i - изотонический коэффициент; α - степень диссоциации.

Сопоставим $K_{экс}$ и $K_{расч}$

Растворитель	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$L_{пл}, \text{ кал/г}$	$K_{расч}$	$K_{экс}$
H_2O	0	79,70	1,856	1,84
C_6H_6	5,5	29,92	5,146	4,90
CH_3COOH	16,6	43,70	3,810	3,90
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	42,7	29,06	6,810	7,40

Различие можно объяснить теми допущениями, что принимались при выводе формул.

При работе с разбавленными растворами все допущения довольно строги и K не зависит от концентрации, но в концентрированных растворах уже сама K непостоянна. Экспериментальные данные по определению криоскопической постоянной приведены ниже:

Моль CCl_4 на 1000 г C_6H_6	0,1184	0,3499	0,8166	1,166
$K_{экс}$	5,093	5,031	4,904	4,818

Осмоз

Явление понижения давления пара над раствором, криоскопия и эбуллиоскопия относятся к равновесным состояниям системы, то есть когда одно и то же вещество, находясь в разных фазах, имеет одинаковый химический потенциал. Равновесия многофазных систем характеризуются равенством давления и температуры во всех частях всех фаз, составляющих систему, и постоянством химического состава во всех участках данной фазы.

При отсутствии равновесия, то есть при наличии разностей химических потенциалов компонента внутри данной фазы (в разных ее участках) или при наличии разности химических потенциалов одного и того же компонента в разных фазах, самопроизвольно происходят процессы, стремящиеся приблизить систему к состоянию равновесия. Так, при соприкосновении растворов разной концентрации происходит диффузия частиц в сторону уменьшения разностей концентрации. Такой процесс может идти вплоть до выравнивания концентрации данного компонента во всех участках данной фазы или до достижения равновесного распределения данного компонента между разными фазами. Необходимым условием достижения равновесия является возможность свободного перехода всех компонентов из одного участка каждой фазы в другой и из одной фазы в другую.

Иная картина наблюдается в случае, когда отдельные части системы разделены так называемой полупроницаемой перегородкой, проницаемой для одних компонентов (например, растворителя) и непроницаемой для других (например, растворенного вещества). Такие полупроницаемые перегородки давно известны: ими являются различные животные и растительные ткани, полимеры и так далее.

Если в сосуд с растворителем поместить другой сосуд с полупроницаемой перегородкой, в который помещен раствор другого вещества в данном растворителе, то растворитель будет самопроизвольно переходить из внешнего сосуда (где чистый растворитель) во внутренний. Такой самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется *ОСМОЗОМ*.

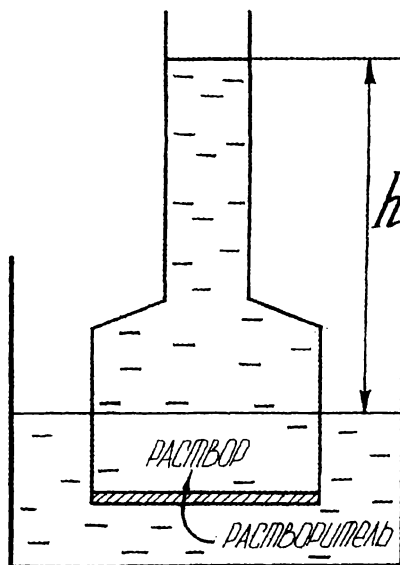


Рис. 47. Схема прибора для измерения осмотического давления

Сила, действующая на растворитель и заставляющая его переходить через полупроницаемую перегородку в раствор, называется осмотическим давлением.

Благодаря осмосу уровень жидкости во внутреннем сосуде поднимается. Это происходит до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости не уравнивает осмотическое давление, то есть при этом происходит установление равновесия между раствором данной концентрации и чистым растворителем. Если увеличить давление извне на столб жидкости во внутреннем сосуде, то часть растворителя перейдет снова во внешний сосуд, концентрация раствора во внутреннем сосуде увеличится, и равновесие будет наблюдаться при иных параметрах системы.

Равновесию между раствором заданной концентрации и чистым растворителем, разделенными полупроницаемой перегородкой, соответствует определенное гидростатическое давление в сосуде с раствором. Это давление равно осмотическому и противоположно ему по знаку.

Явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку было замечено давно. Так, парижский аббат Нолле еще в 1748 г. описал явление повышения уровня раствора сахара, помещенного в животной пленке в сосуд с водой. В дальнейшем рядом исследователей были проделаны различные наблюдения над явлением осмоса. Количественно их впервые изучил Пфефер в 1877 г. Он показал, что осмотическое давление при данной температуре пропорционально концентрации раствора $\pi = K' C$:

С %	π , атм	$K' = \pi / C$
1	0,686	0,68
2	1,340	0,67
3	2,750	0,68
6	4,040	0,67

В дальнейшем было показано, что π при данной концентрации раствора растет с ростом температуры по такому закону: $\pi = K C T$. Ниже приведены значения π для 0,4 М раствора сахара при разных температурах:

T, °C	0	10	25	60
T, K	273,2	283,2	298,2	333,2
π атм	9,44	9,79	10,30	10,87

В дальнейшем, анализируя все эти данные, Вант-Гофф вывел следующее уравнение: $\pi = R C T$. Он показал, что R - это константа, равная универсальной газовой постоянной.

Поскольку $C = n / V$, то это уравнение можно записать как $\pi v = n R T$, то есть полностью аналогично уравнению Менделеева-Клапейрона для идеальных газов. Поэтому можно сказать, что π раствора равно тому газовому давлению, которым бы обладало растворенное вещество, если бы оно находилось при данных условиях в газовой фазе и занимало бы объем, равный объему раствора. Так, например, если в 22,4 л воды растворить 1 моль сахара, то π этого раствора будет 1 атм.

Вант-Гофф показал, что выведенное им уравнение соблюдается только для разбавленных растворов и для неэлектролитов. Каковы же причины осмоса и появления осмотического давления?

Найденное Вант-Гоффом сходство между уравновешенным состоянием газов и осмотическим давлением навело на мысль, что растворенное вещество ведет себя аналогично идеальному газу, то есть молекулы его являются абсолютно упругими шарами. Ввиду того, что растворитель свободно проникает через перегородку, а растворенные молекулы нет, то последние, ударяясь о перегородку, и вызывают осмотическое давление. Причинами осмоса является то, что концентрация молекул растворителя в чистом растворителе больше, чем в растворе, и при возможности эти концентрации должны самопроизвольно в результате диффузии сравняться, поэтому молекулы растворителя переходят в сосуд с раствором, чтобы понизить концентрацию.

цию вещества и повысить концентрацию растворителя. (Если бы не полупроницаемая перегородка, то этот процесс шел бы до выравнивания концентраций.)

Другая причина в том, что молекулы растворенного вещества взаимодействуют с растворителем i , происходит сольватация и образование ассоциатов. Этот процесс идет самопроизвольно, он вызывает как бы отсасывание молекул растворителя из его объема в раствор. Но вторая причина менее существенна, так как осмос не зависит от природы растворенного вещества (в уравнении Вант-Гоффа нет ни одного члена, зависящего от природы растворенного вещества).

Рассмотрим термодинамический вывод уравнения Вант-Гоффа

Химический потенциал чистого растворителя - μ_0 , химический потенциал растворителя в растворе - μ (это, по определению, мольные изобарные потенциалы).

При осмосе начинается переход молекул растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку. Этот самопроизвольный процесс связан с уменьшением химического потенциала чистого растворителя и с возрастанием на ту же величину химического потенциала растворителя в растворе. Если переходит 1 моль растворителя, то $\Delta\mu = \mu_0 - \mu$. Если переходит n моль растворителя, то

$$\Delta\mu = (\mu_0 - \mu) n$$

Химический потенциал - это мольный парциальный изобарный потенциал компонента, а его убыль должна быть равна произведенной работе. Если производится работа расширения, то $A = p \Delta V$ (и никаких других видов работы не производится). Поскольку в результате осмоса объем раствора увеличился на ΔV , то произведенную при этом работу можно выразить через осмотическое давление:

$$A = \pi \Delta V, \quad (1)$$

таким образом,

$$(\mu_0 - \mu) n = \pi \Delta V. \quad (2)$$

Но прирост объема пропорционален количеству перешедших моль растворителя и объему одного моль растворителя, то есть $\Delta V = n V$ (V - объем 1 моль растворителя), тогда $n (\mu_0 - \mu) = \pi V n$, или

$$\mu_0 - \mu = \pi V, \quad (3)$$

$$\mu_{0,A} = \mu_{0,A}^0 + RT \ln P_A^0, \quad (4)$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln P_A \quad (5)$$

Вычитаем из (4) (5):

$$\mu_{0,A} - \mu_A = RT \ln (P_A^0 / P_A) = \pi V,$$

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A, \quad N_A = 1 - N_B, \quad P_A = P_A^0 (1 - N_B)$$

$$P_A / P_A^0 = 1 - N_B, \quad \ln (P_A^0 / P_A) = -\ln (1 - N_B),$$

$$-RT \ln (1 - N_B) = \pi V,$$

$$-\ln (1 - N_B) \sim N_B \text{ при } N_B \ll 1,$$

$$RT N_B = \pi V, \quad \pi = (N_B / V) RT, \quad N_B / V = C,$$

$$\pi = CRT.$$

При выводе уравнения Вант-Гоффа мы применяли закон Рауля и делали некоторые допущения, поэтому уравнение Вант-Гоффа должно выполняться только для разбавленных растворов, когда принятые допущения достаточно строгие.

Если применить уравнение Вант-Гоффа для раствора электролита, будут наблюдаться систематические отклонения от закона, что связано с диссоциацией растворенного вещества. Так же как и при криоскопии, в эбуллиоскопии вводят изотонический коэффициент i :

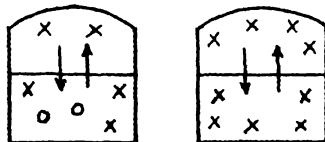
$$\pi = i CRT,$$

то есть по π можно определить α . Явления осмоса играют важную роль в живых организмах: в солевом и жидкостном обмене, в регулировании влажности тканей и т. п.; π клеточного сока достигает 20 атм, что делает клетки упругими.

Все изученные явления в бинарных растворах: 1) понижение давления пара; 2) повышение температуры кипения; 3) понижение температуры замерзания; 4) осмос - являются коллигативными свойствами (collig - коллеги), все они пропорциональны N_B , что позволяет с их помощью определять молекулярную массу.

Блок-схема „ Коллигативные свойства растворов ”

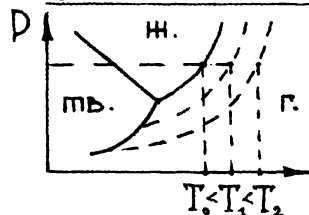
1. Закон Рауля.



Давление насыщенного пара над раствором с нелетучим компонентом всегда меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A$$

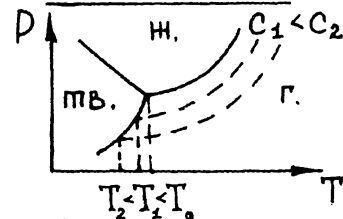
2. Эбуллиоскопия



Явление повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \frac{m_B}{M_B}$$

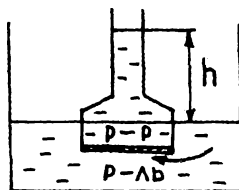
3. Криоскопия



Явление понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \frac{m_B}{M_B}$$

4. Осмос



Явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку:

$$\pi = CRT$$

Температура кипения – температура, при которой давление насыщенного пара становится равным атмосферному давлению.

Температура замерзания – температура, когда в условиях, исключающих переохлаждение, начинается образование кристаллического растворителя, то есть выравниваются давления насыщенного пара над жидким и кристаллическим растворителем.

Осмотическое давление – сила, действующая на растворитель и заставляющая его переходить через полупроницаемую перегородку в раствор.

Вопросы для самопроверки



1. Какие свойства растворов относятся к коллигативным ? Почему их называют коллигативными ?
2. Дайте определение температуры замерзания, температуры кипения раствора.
3. В чем заключаются эбуллиоскопические и криоскопические свойства растворов ?
4. Вспомните формулы для определения понижения температуры замерзания растворов и повышения температуры кипения растворов.
5. Как изменяются формулы для определения $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$, если в растворе сильный электролит ? Что такое изотонический коэффициент ? Рассчитайте, чему равен изотонический коэффициент, если электролит диссоциирует на два иона, на три иона, а степень диссоциации электролита α .
6. Выведите формулы для расчета молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим и эбуллиоскопическим методами.
7. Как практически используют явление криоскопии и эбуллиоскопии ?
8. Имеются летучий растворитель, разбавленный раствор нелетучего вещества и разбавленный раствор летучего вещества с той же концентрацией. Какая из систем будет иметь наибольшую температуру кипения и почему ?
9. Криоскопические постоянные воды, бензола и камфары соответственно равны 1,86; 5,16; 40,00. Какой из этих растворителей предпочтительнее для наиболее точного определения молекулярной массы нелетучего вещества криоскопическим методом и почему ?
10. Кажущиеся степени диссоциации водных 0,01 М растворов KCl, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и LaCl_3 одинаковы. Расположите растворы этих веществ в порядке увеличения температуры кипения при атмосферном давлении.
11. Что называется осмосом ?
12. При каких условиях можно наблюдать осмос ?

13. Вспомните уравнение Вант-Гоффа для определения осмотического давления. Как изменится вид этого уравнения, если в растворе электролит ?

14. Чем обусловлено явление осмоса ?

15. Какими свойствами должны обладать молекулы растворителя и молекулы растворенного вещества ?

Примеры решения задач



Пример 1. Рассчитайте величину осмотического давления при 298 К 0,5 %-го раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в воде по отношению к 0,1 %-му раствору глюкозы (принять, что оба раствора являются идеальными).

Решение 1. Найдем молярные концентрации растворов:

$$\omega = m_{\text{г-ва}} / m_{\text{р-ра}} \cdot 100 \% \Rightarrow m_{\text{г-ва}} = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} / 100 \%,$$

$$v_{\text{г-ва}} = m_{\text{г-ва}} / M_{\text{г-ва}},$$

$$C_M = 1000 v_{\text{г-ва}} / V; C_M = (\omega \cdot m_{\text{р-ра}} \cdot 1000) / (M_{\text{г-ва}} \cdot V \cdot 100) =$$

$$= (\omega \cdot m_{\text{р-ра}} \cdot 10) / (M_{\text{г-ва}} \cdot V).$$

На 100 г раствора (примем плотность обоих растворов равной 1)

$$C_M^I (C_6H_{12}O_6) = (0,5 \cdot 100 \cdot 10) / (180 \cdot 100) = 0,0278 \text{ М},$$

$$C_M^{II} (C_6H_{12}O_6) = (0,1 \cdot 100 \cdot 10) / (180 \cdot 100) = 0,0056 \text{ М}.$$

2. Найдем осмотическое давление растворов по отношению к чистому растворителю по формуле Вант-Гоффа (в расчете на 1 м³ растворов):

$$\pi_1 = C_1 R T = 0,0278 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 10^3 = 6,188 \cdot 10^4 \text{ Па},$$

$$\pi_2 = C_2 R T = 0,0056 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 10^3 = 1,38 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

3. Найдем осмотическое давление первого раствора по отношению к другому:

$$\pi_{1/2} = \pi_1 - \pi_2 = (6,188 - 1,38) \cdot 10^4 = 5,50 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2.$$

Ответ: $5,5 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$

Пример 2. Для определения энтальпии плавления тимола был проведен следующий эксперимент: к 20 г тимола ($\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$) добавили 0.5 г янтарного ангидрида ($(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$), в результате чего температура плавления тимола понизилась от 321,2 К до 319,2 К. Рассчитайте энтальпию плавления тимола.

Решение. 1. Найдем криоскопическую постоянную тимола K_m .

$\Delta T = K_m \cdot m_A$, где $\Delta T = T_1 - T_2 = 321,2 - 319,2 = 2 \text{ К}$; m_A - моляльность раствора янтарного ангидрида:

$$m_A = (v_{\text{ангидрида}} \cdot 1000 / m_{\text{тимола}} = m_{\text{ангидрида}} \cdot 1000 / M_{\text{ангидрида}} \cdot m_{\text{тимола}} = \\ = (0,5 \cdot 1000) / (1000 \cdot 20) = 0,25 \text{ моль/кг};$$

$$K_m = \Delta T / m_A = 2 / 0,25 = 8 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}.$$

2. Зная криоскопическую постоянную, найдем удельную теплоту плавления

$$K_m = R \cdot T_0^2 / 1000 \cdot L_{\text{пл}},$$

где T_0 - температура замерзания чистого тимола ($321,2 \text{ } ^\circ\text{К}$).

$$L_{\text{пл}} = R T_0^2 / 1000 \cdot K_m = 8,31 \cdot (321,2)^2 / 1000 \cdot 8 = 107,167 \text{ Дж/кг}.$$

3. Найдем теплоту испарения тимола. При $P = \text{const}$ она будет равна энтальпии плавления:

$$Q_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} = L_{\text{пл}} \cdot 1000 \cdot v_{\text{тимола}}; v_{\text{тимола}} = m_{\text{тимола}} / M_{\text{тимола}} = 20 / 150 = 0,133 \text{ моль}; \Delta H_{\text{пл}} = \\ = 107,167 \cdot 0,133 \cdot 1000 = 14,253 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 14,253 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: 14,253 кДж/моль.

Пример 3. Теплота испарения воды при 373 К равна 40,5 кДж/моль. Теплоемкости воды и водяного пара соответственно равны 75,5 и 34,2 Дж/моль·К. Рассчитайте эбуллиоскопические константы для воды при температурах 343; 373; 403 К.

Решение. 1. Найдем E при 373 К: $E = R \cdot T^2 / 1000 \cdot L_{\text{исп}}$, где L - удельная теплота испарения.

$$L = \lambda_{\text{исп}} / M_{\text{воды}}; \text{ тогда } E = R \cdot T^2 \cdot M_{\text{воды}} / \lambda_{\text{исп}} \cdot 1000;$$

$$E = 8,31 \cdot 373^2 \cdot 18 / 40500 = 0,513 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}.$$

2. Для других температур вычислим значения $L_{исп}$, учитывая, что для низкой температуры потребуется больше теплоты для испарения, при более высокой - меньше теплоты :

$$L_{исп}^{343} = L_{исп}^{373} + C_P(H_2O) \int_{343}^{373} dT = L_{исп}^{373} + C_P(H_2O, n) \cdot 30 ,$$

$$L_{исп 343} = 40500 + 413 \cdot 30 = 41,739 \text{ Дж / моль} ,$$

$$L_{исп}^{403} = L_{исп}^{373} + C_P(H_2O) \int_{373}^{403} dT = L_{исп}^{373} - C_P(H_2O) \cdot 30 ,$$

$$L_{исп 403} = 39261 \text{ Дж / моль} .$$

3. Найдем E_{343} и E_{403} :

$$E_{343} = RT^2 \cdot M_{воды} / 1000 \cdot L_{исп 343} = 0,422 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} ,$$

$$E_{403} = RT^2 \cdot M_{воды} / 1000 \cdot L_{исп 403} = 0,619 \text{ К} \cdot \text{кг / моль} .$$

Ответ : 0,513; 0,422; 0,619 К · кг/моль .

Задачи для самостоятельного решения



1. Давление насыщенного пара тетрахлорметана при 300 К равно $0,171 \cdot 10^5$ Па. Давление пара над раствором каучука в тетрахлорметане меньше на $0,021 \cdot 10^5$ Па. Вычислите осмотическое давление раствора, учитывая, что плотность тетрахлорметана равна $1,59 \cdot 10^3$ кг/м³.

Ответ: $3,61 \cdot 10^6$ Па

2. Осмотическое давление 1 М раствора сахарозы по отношению к воде при 30 °С равно $27,7 \cdot 10^5$ Па. Учитывая, что плотность воды равна 1000 кг/м³ и давление насыщенного пара в равновесии с водой равно $0,0438 \cdot 10^5$ Па, рассчитайте давление водяного пара над раствором сахарозы .

Ответ: $0,0429 \cdot 10^5$ Па

3. Вычислите криоскопические постоянные для растворителей воды и бензола. Температуры плавления соответственно равны 0 и 5,5 °С, а удельная теплота плавления - 332 кДж/кг и 125 кДж/кг

Ответ: 1,865, 5.10К·кг/моль

4. Рассчитайте температуру начала кристаллизации 8 % - го раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в воде, если при нормальной температуре плавления (0 °С) удельная теплота плавления льда равна 332 кДж/кг.

Ответ: 273,9 К

5. Рассчитайте энтальпии плавления мочевины и уксусной кислоты, зная, что температуры плавления этих веществ соответственно равны 132,1 °С и 16,65 °С, а криоскопические постоянные 21,5 и 3,9.

Ответ: 3,8; 11,0 кДж/моль

6. Рассчитайте теплоту испарения этилового спирта, если известно, что он кипит при $T_0=351,4$ К, а его 0,5 молярный раствор - при T равной 352,0 К.

Ответ: 39,335 кДж/моль

7. Рассчитайте **повышение** температуры кипения 0,5 % - го раствора глюкозы в воде, если теплота испарения воды при 373 К равна 40,5 кДж/моль

Ответ: 0,149 °С

8. Смесь бензола и толуола является идеальным раствором. При температуре 80,1 °С давление насыщенного пара чистого бензола равно $1,013 \cdot 10^5$ Па, а чистого толуола $0,4776 \cdot 10^5$ Па . Пользуясь этими данными, рассчитайте состав пара при 80,1°С, находящегося в равновесии с раствором, содержащим 20 % по массе бензола.

$\Delta H_{\text{исп. бензола}} = 30,68 \cdot 10^3$ Дж/моль, $\Delta H_{\text{исп. толуола}} = 33,4 \cdot 10^3$ Дж/моль .

Ответ: 83 % бензола, 17 % толуола

9. Подсчитайте осмотическое давление 0,05 М раствора Na_2SO_4 при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации Na_2SO_4 $\alpha=0,8$.

Ответ: $3,24 \cdot 10^5$ Па

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курс физической химии / Под ред. Я. М. Герасимова. М.: Химия, 1978. Т.1-2.
2. Физическая химия / Под ред. Б. Н. Никольского. Л.: Химия, 1987.
3. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988.
4. Исаев С. И. Курс химической термодинамики. М.: Машиностроение, 1975.
5. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
6. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
7. Полторак О. М. Лекции по химической термодинамике: (общая и статистическая термодинамика). М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971.
8. Скуратов С. М. Термохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
9. Гамеева О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1980.
10. Голиков Г. А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988.
11. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1978.
12. Карапетьянц М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. М.: Химия, 1974.
13. Киселева Е. В. и др. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высш. шк., 1976.
14. Музыкантов В. С. Задачи по химической термодинамике. Новосибирск, 1977.
15. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. М.: Высш. шк., 1979.
16. Стромберг А. Г. Сборник задач по химической термодинамике. М.: Высш. шк., 1985.
17. Соляков В. К. Введение в химическую термодинамику: Программируемое пособие для самостоятельного изучения. М.: Химия, 1974.

I. Общие математические понятия

Цель этого приложения – дать общее представление о математических понятиях, используемых в основном тексте книги. Мы не стремимся ни к математической строгости, ни к полноте изложения. Опущенные доказательства и многие дополнительные вопросы заинтересованный читатель может найти в любом курсе математики. Примеры призваны облегчить понимание вводимых понятий и должны рассматриваться именно под этим углом зрения.

ЛОГАРИФМЫ

Определение 1. Пусть a и b – положительные действительные числа ($b \neq 1$). Показатель степени p , в которую нужно возвести b , чтобы получить a , называется логарифмом числа a по основанию b . Символ $\log_b a = p$ означает, что $b^p = a$.

Пример 1. Поскольку $2^3 = 8$, $\log_2 8 = 3$.

Пример 2. Поскольку $8^{2/3} = 4$, $\log_8 4 = 2/3$.

Пример 3. Поскольку $10^{-2} = 0,01$, $\log_{10} 0,01 = -2$.

Требование отличия основания логарифма от 1 необходимо в определении, потому что 1 в любой степени есть 1. Кроме того, поскольку любая степень положительного числа есть положительное число, логарифм отрицательных чисел не определен. Логарифм нуля также не определен.

На практике обычно используются две системы логарифмов – натуральные логарифмы и десятичные логарифмы. Десятичные логарифмы имеют основание 10, а натуральные – число e . (Число e – это иррациональное число, приблизительно равное

2,718). Для того чтобы каждый раз не указывать величину основания логарифмов, мы не будем пользоваться индексами и будем обозначать, как принято, например, $\log_e x$ и $\log_{10} x$ соответственно $\ln x$ и $\lg x$.

Свойства логарифмов

$$1. \log_b x + \log_b y = \log_b (x \cdot y).$$

$$2. \log_b x - \log_b y = \log_b (x/y).$$

$$3. k \log_b x = \log_b (x^k).$$

$$4. b^{\log_b x} = x.$$

$$5. \log_a x = (\log_a b) \cdot \log_b x.$$

Поскольку $\ln 10 = 2,3026$ (то есть натуральный логарифм 10 приблизительно равен 2,3026), по свойству 5 имеем

$$\ln x = 2,3026 \cdot \lg x$$

Пример 4. Найдём $\lg \sqrt{x}$, если $\lg x = 3$.

Решение.

$$\lg \sqrt{x} = \lg x^{1/2} = \frac{1}{2} \lg x = \frac{1}{2} \cdot 3 = 1,5$$

Пример 5. Пусть $G = \lg(1-x^2)$ и $H = \lg(1+x)$

Покажем, что $G - H = \lg(1-x)$

Решение.

$$G - H = \lg(1-x^2) - \lg(1+x) = \lg \frac{1-x^2}{1+x} = \lg(1-x)$$

Примеры 1-3 содержали числа, логарифмы которых можно было легко найти, непосредственно используя определение 1. Обычно численное значение логарифма числа может быть выражено конечной десятичной дробью лишь приблизительно. Эти приближенные

выражения собраны в таблицах логарифмов. (Таблицы строятся с помощью различных численных методов, таких как разложение логарифма в бесконечный ряд.) Например, для $\lg 2$ четырехзначные таблицы логарифмов дают приближенное значение $0,3010$.

Любое число, выраженное в виде десятичной дроби, может быть записано в "стандартной" форме как произведение целой степени 10 и числа между 1 и 10 .

Например, $0,002 = 2 \cdot 10^{-3}$; $352 = 3,52 \cdot 10^2$; $4,32 = 4,32 \cdot 10^0$.

Благодаря свойству логарифмов

$$\lg 0,002 = \lg 2 + \lg 10^{-3} = \lg 2 - 3;$$

$$\lg 352 = \lg 3,52 + \lg 10^2 = \lg 3,52 + 2;$$

$$\lg 4,32 = \lg 4,32 + \lg 10^0 = \lg 4,32 + 0.$$

Эти замечания иллюстрируют общее положение, согласно которому всякий десятичный логарифм можно выразить в виде суммы целого числа и логарифма числа, заключенного между 1 и 10 . Последний логарифм сам является числом, заключенным между 0 и 1 , и поэтому приближенно может быть выражен положительной десятичной дробью. Эта десятичная дробь называется мантиссой, причем таблицы десятичных логарифмов представляют собой таблицы мантисс. Показатель степени 10 , который входит в стандартную форму числа, называется характеристикой. Таким образом, характеристика числа $0,002$ есть -3 , характеристика 352 есть 2 , а характеристика $4,32$ есть 0 .

В вычислениях с логарифмами принято писать отрицательные характеристики в так называемой форме $9-10$. В этой форме $\lg 0,002 = 7,3010-10$. Данное выражение можно записать также в виде $\lg 0,002 = \bar{3},3010$, где черта над 3 означает, что характеристика равна -3 , а десятичная часть $+0,3010$. Оба равенства

означают, что $\lg 0,002 = 0,3010 - 3 = -2,6990$.

Пример 6. Найдем $\lg 352$

Решение.

$$352 = 3,52 \cdot 10^2;$$

$$\lg 352 = \lg 3,52 + \lg 10^2.$$

Из таблиц $\lg 3,52 = 0,5464$, а по определению $\lg 10^2 = 2$.

Таким образом,

$$\lg 352 = 2 + 0,5464.$$

Пример 7. Найдем $\lg 0,002$

Решение.

$$\lg 0,002 = \lg(2 \cdot 10^{-3}) = \lg 2 + \lg 10^{-3} = 0,3010 + (-3) = -2,6990.$$

Пример 8. pH раствора представляет собой отрицательный десятичный логарифм $[H^+]$, где $[H^+]$ – активность ионов водорода (приблизительно равная концентрации ионов водорода, выраженной в г-ион/л), то есть $pH = -\lg[H^+]$. Найдем, чему равен pH раствора, если $[H^+] = 0,000243$.

Решение.

$$pH = -\lg(0,000243) = -\lg(2,43 \cdot 10^{-4}) = -(0,386 - 4) = 3,614.$$

Для того чтобы найти число по известному логарифму, можно использовать аналогичный подход.

Пример 9. Найдем $[H^+]$, если $pH = 2,602$.

Решение.

$$-\lg[H^+] = 2,602$$

$$-\lg[H^+] = -2,602 = 0,398 - 3.$$

Из таблиц находим, что $0,398 = \lg 2,5$, поэтому

$$[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,0025.$$

ПРОИЗВОДНАЯ ФУНКЦИИ

Удобным способом записи приращения (или изменения) переменной x является обозначение Δx , которое читается "дельта x ". Таким образом, $a + \Delta x$ – это значение x , полученное добавлением приращения Δx к значению a .

Если $y = f(x)$, то Δy означает приращение зависимой переменной y , соответствующее приращению Δx независимой переменной x . Следовательно,

$$dy = f(x + \Delta x) - f(x).$$

Следует иметь в виду, что dx может представлять собой как положительное, так и отрицательное число, поэтому и возрастание и убывание величины x надо рассматривать как приращение x .

Определение 2. Пусть f – функция независимого переменного x . Производная функции f в точке a из области определения функции f определяется как

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(a + \Delta x) - f(a)}{\Delta x},$$

если предел существует.

Для этого предела часто используется обозначение $f'(a)$, которое читается " f штрих в точке a ". Функция называется дифференцируемой в точке a , если она имеет производную в этой точке. Процесс вычисления производной называется дифференцированием.

Для производной иногда используются и другие обозначения:

$$y', D_x y \text{ и } \frac{dy}{dx}, \text{ где } y = f(x).$$

В каждой из следующих формул, где встречаются u и v , последние предполагаются дифференцируемыми функциями x . (Подробный вывод этих формул можно найти в любом курсе дифференциального исчисления.)

$$1. \quad \frac{dc}{dx} = 0 \quad (c - \text{постоянная}).$$

$$2. \quad \frac{dx}{dx} = 1.$$

$$3. \quad \frac{d(cu)}{dx} = c \frac{du}{dx} \quad (c - \text{постоянная}).$$

$$4. \quad \frac{d(u+v)}{dx} = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx}$$

5. Правило дифференцирования сложной функции :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \frac{du}{dx}$$

6. Правило дифференцирования степенной функции :

$$\frac{d(u^n)}{dx} = n u^{n-1} \frac{du}{dx}$$

Формулы дифференцирования записываются часто в форме дифференциала:

$$d(uv) = u dv + v du, \quad d(\ln u) = \frac{du}{u}$$

ВЫСШИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Если производная функции $f(x)$ является дифференцируемой функцией x , то можно получить производную от производной. Новая функция называется второй производной. Вторая производная от y по x , когда $y=f(x)$, имеет следующие обозначения: y'' , $f''(x)$, $\frac{d^2y}{dx^2}$, D_x^2y . Очевидно, вторую производную можно дифференцировать дальше и получать производные более высоких порядков.

Пример Найдём $\frac{d^2y}{dx^2}$, если $y = x \cdot e^{2x}$.

Решение.

Используя правило дифференцирования произведения, получим

$$\frac{dy}{dx} = 2xe^{2x} + e^{2x}$$

Дифференцируя ещё раз, получим вторую производную

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 4xe^{2x} + 2e^{2x} + 2e^{2x} = 4 \cdot (x+1) \cdot e^{2x}$$

ПЕРВООБРАЗНАЯ, ИЛИ НЕОПРЕДЕЛЕННЫЙ ИНТЕГРАЛ

В приложениях часто бывает нужно найти функцию, производная которой известна. Так, например, если $f'(x)=4x^3$, то какова $f(x)$? Методом проб и ошибок мы можем показать, что такой функцией является $f(x)=x^4$. Но единственная ли это функция, имеющая производную $4x^3$? Что можно сказать о функции $f(x)=x^4+10$ или о функции $f(x)=x^4-5$? Ведь очевидно, что произ-

водная от $(x^4 + c)$, где c – любая константа, есть $4x^3$. В этом примере функция $(x^4 + c)$ называется неопределенным интегралом (или первообразной) функции $4x^3$. Термин "неопределенный интеграл" используется потому, что каждая непрерывная функция имеет много первообразных, причем все они отличаются друг от друга только на аддитивную константу. Термин "определенный интеграл" используется для совершенно другого, хотя и тесно связанного с этим понятия.

Определение 3. Если $\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$, то $\int f(x) dx = F(x) + c$,

где обозначение $\int f(x) dx$ читается так: "неопределенный интеграл от $f(x)$ ". Константа c называется константой интегрирования, символ \int есть знак интеграла, $f(x)$ называется **подынтегральной** функцией, а символ dx указывает на то, что x есть **переменная** интегрирования.

Это определение, сформулированное в дифференциальной форме, имеет вид: если $dF(x) = f(x)dx$, то $F(x) + c$ есть неопределенный интеграл функции $f(x)$. Дифференциальная форма часто встречается в обычных ~~дифференциальных~~ уравнениях. Теорема, используемая при нахождении функции с заданной производной гласит: если дифференциалы двух функций равны, то разность между этими функциями есть константа. Таким образом, если $dg = df$, то $g = f + c$ при любых независимых переменных для f и g . Предположим, например, что $ydy = dx/x$. Мы знаем, что $ydy = d(\frac{1}{2} y^2)$ и $\frac{dx}{x} = d(\ln x)$. Поэтому $d(\frac{1}{2} y^2) = d(\ln x)$, так что $\frac{1}{2} y^2 = \ln x + c$. Отметим, что последнее равенство эквивалентно интегральной форме:

$$\int y dy = \frac{1}{x} dx + c.$$

Для того чтобы найти **неопределенные** интегралы, мы ищем функции, дифференциалы которых равны $y dy$ и dx/x .

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ИНТЕГРИРОВАНИЯ

$$1. \int c du = c \int du \quad (c - \text{постоянная}).$$

$$2. \int (u+v) dx = \int u dx + \int v dx$$

$$3. \text{Если } n \neq -1, \text{ то } \int u^n du = \frac{u^{n+1}}{n+1} + c$$

$$4. \int u^{-1} du = \frac{du}{u} = \ln |u| + c, \quad u \neq 0$$

Замечание. Символ $|u|$ читается так: "абсолютное значение u ". Вертикальные черточки означают, что мы должны использовать u , если $u \geq 0$, и $-u$, если $u < 0$. Если мы встречаемся с множеством значений $p < 4$, то $\ln |p-4| = \ln (p-4)$. Но если значения $p < 4$, то $\ln |p-4| = \ln (4-p)$.

$$5. \int e^u du = e^u + c.$$

$$\text{Пример. } \int e^{3x} dx = \frac{1}{3} \int e^{3x} d(3x) = \frac{1}{3} e^{3x} + c.$$

ОПРЕДЕЛЕННЫЙ ИНТЕГРАЛ

Теорема. Если функция $f(x)$ непрерывна и имеет первообразную $F(x)$ в интервале $a \leq x \leq b$, то

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - f(a).$$

ПОЛНАЯ ПРОИЗВОДНАЯ

Определение 4. Если $f(x, y)$ – действительная однозначная функция x и y , имеющая непрерывные частные производные, x и y – дифференцируемые функции u , то

$$\frac{df}{du} = \frac{df}{dx} \cdot \frac{dx}{du} + \frac{df}{dy} \cdot \frac{dy}{du}$$

Дифференциальная форма

Дифференциальная форма, аналогичная дифференциалу функции одной переменной, часто встречается в физических приложениях. Мы определим ее для случая трех переменных, но обобщение этого определения на любое число переменных представляется вполне очевидным.

Определение 5. Если $f(P, V, N)$ – функция от P , V и N , то

$$df = \frac{df}{dP} dP + \frac{df}{dV} dV + \frac{df}{dN} dN ,$$

причем безразлично, являются P , V , N независимыми переменными или нет. Дифференциалом независимой переменной по определению считается ее приращение.

Интеграл по замкнутому контуру

Во многих приложениях, например в цикле Карно, необходимо вычислять значение криволинейного интеграла вдоль замкнутой кривой. Такой интеграл обычно обозначается знаком интеграла с кружком. Легко показать, что если подынтегральное выражение

является полным дифференциалом, то интеграл по замкнутому контуру равен нулю. Чтобы **убедиться** в этом, рассмотрим $\int_A^B (Mdx + Ndy)$ вдоль кривой C_1 и $\int_B^A (Mdx + Ndy)$ вдоль кривой C_2 . Путь от A до B вдоль C_1 и от B до A вдоль C_2 образует замкнутую петлю.

Но для полного дифференциала $\int_A^B df = f(B) - f(A)$ и $\int_B^A df = f(A) - f(B)$ поэтому $\oint df = f(B) - f(A) + f(A) - f(B) = 0$. В данном случае считают, что петля, или замкнутая кривая, нигде не проходит через точки, в которых нарушается непрерывность хотя бы одной из функций M, N, M_y, N_z , и не охватывает такие точки. В прикладных задачах это условие обычно выполняется.

II. Основные формулы термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A \quad - \text{I закон термодинамики}$$

$$\delta A = \int_{v_1}^{v_2} P \, dv \quad - \text{работа расширения}$$

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ F &= U - TS \\ G &= H - TS \end{aligned} \quad \begin{aligned} &- \text{энтальпия} \\ &- \text{энергия Гельмгольца} \\ &- \text{энергия Гиббса} \end{aligned}$$

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad - \text{изобарная теплоемкость}$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \quad - \text{закон Кирхгофа}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad - \text{II закон термодинамики}$$

$$S = k \cdot \ln W \quad - \text{уравнение Больцмана}$$

$$\left. \begin{aligned} dU &= T \, dS - P \, dV \\ dH &= T \, dS + V \, dP \\ dF &= -S \, dT - P \, dV \\ dG &= -S \, dT + V \, dP \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} &- \text{дифференциальные} \\ &- \text{термодинамические} \\ &- \text{уравнения} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right)_p \quad - \text{уравнение Гиббса - Гельмгольца}$$

$$\mu = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad - \text{химический потенциал}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad \begin{aligned} &- \text{химический потенциал,} \\ &- \text{компонента идеальной} \\ &- \text{газовой смеси} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\phi.п.} &= T \frac{dP}{dT} \Delta V \\ \frac{d(\ln p)}{dT} &= \frac{\lambda_{\phi.п.}}{RT^2} \end{aligned} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{уравнения} \\ \text{Клапейрона-Клаузиуса} \end{array}$$

$$d\mu_2 = - \frac{\chi_1}{\chi_2} d\mu_1 \quad - \quad \begin{array}{l} \text{уравнение} \\ \text{Гиббса-Дюгема} \end{array}$$

$$d(\ln f_2) = - \frac{\chi_1}{\chi_2} d(\ln f_1) \quad - \quad \begin{array}{l} \text{уравнение} \\ \text{Дюгема-Маргулиса} \end{array}$$

$$P_i = P_{общ} N_i \quad - \quad \text{закон Дальтона}$$

$$P_B = k \cdot C_B \quad - \quad \text{закон Генри}$$

$$\left. \begin{aligned} P_a &= P_a^0 \cdot \frac{N_a}{N_B} \\ P_B &= P_B^0 \cdot \frac{N_B}{N_B} \end{aligned} \right) \quad - \quad \begin{array}{l} \text{закон} \\ \text{Рауля} \end{array}$$

$$P_B = P_B^0 \cdot N_B \cdot \exp(1 - N_B)^2 \cdot \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad - \quad \begin{array}{l} \text{уравнение} \\ \text{Ван-Лаара} \end{array}$$

$$\frac{d(\ln N_B)}{dT} = \frac{\lambda_{пл}}{RT^2} \quad - \quad \text{уравнение Шредера}$$

$$\frac{d(\ln N_B)}{dT} = \frac{\Delta V}{RT} \quad - \quad \begin{array}{l} \text{уравнение} \\ \text{Планка - Ван-Лаара} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{кип} &= N_B \frac{RT_0^2}{\lambda_{исп}} \\ \Delta T_{кип} &= E \frac{m_B}{M_B} \end{aligned} \right\} \quad - \quad \begin{array}{l} \text{изменение температуры} \\ \text{кипения раствора} \end{array}$$

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad - \quad \text{уравнение Вант-Гоффа}$$

Людмила Леонидовна Макарова

Термодинамика химических процессов

Учебное пособие

Редактор В.И.Бацекало
Корректор С.В.Насретдинова

Лицензия ЛР № 020411 от 12.02.92 г.

Сдано в производство 30.04.96. Формат 60х84¹/₈.
Печать офсетная. Усл.печ.л. 27.9. Уч.-изд.л. 13, 18.
Тираж 200 экз. Заказ № 228, “С” 7.

Издательство Удмуртского университета 426000, г.Ижевск, ул. Майская, 23
Типография объединения “Полиграфия”. 426034, г.Ижевск, ул. Удмуртская, 237